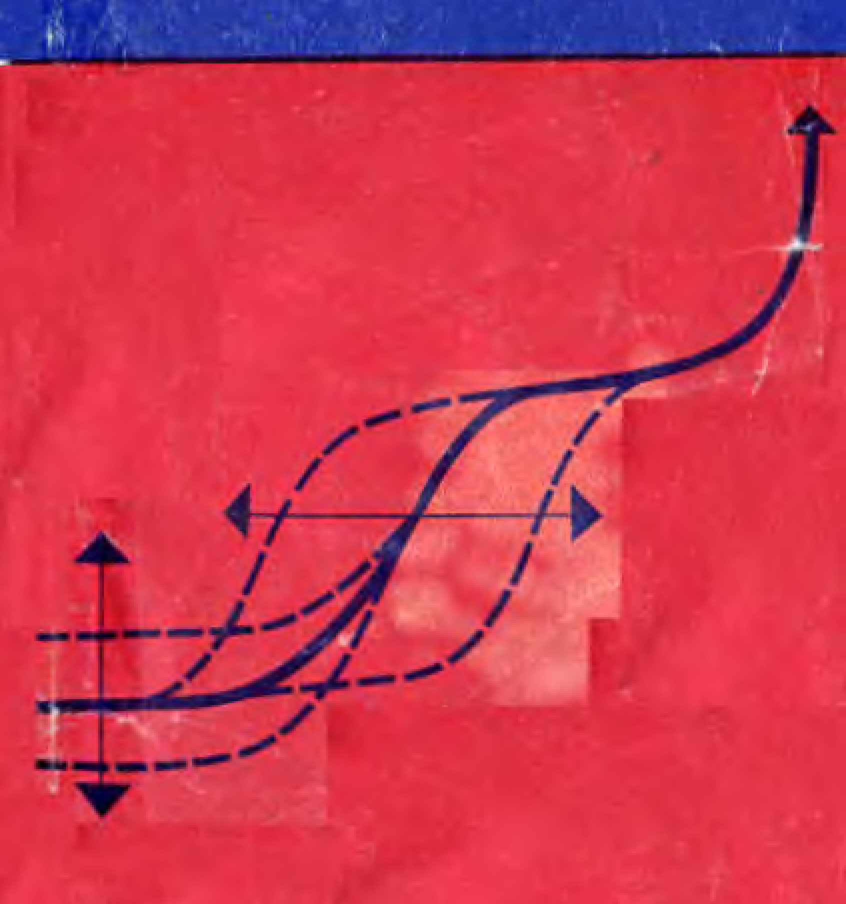
Л. МАСКИЯ

ДОБАВКИ ДЛЯ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС





The role of additives in plastics

L. MASCIA
Lecturer in plastics technology,
University of Aston in Birmingham

Л. МАСКИЯ

ДОБАВКИ ДЛЯ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС

Перевод с английского М. Д. ФРЕНКЕЛЯ

МОСКВА · ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» · 1978

6 П7.55

М 31

УДК 678.046/049

Маския Л.

Добавки для пластических масс. Пер. с англ. — М.: Химия, 1978. 184 с., ил. — Лондон: Э. Арнольд, 1974.

В книге собраны и систематизированы важнейшие данные о пластификаторах, наполнителях, стабилизаторах, антиоксидантах, красителях, смазках, антистатиках, вспенивающих агентах и других добавках для пластических масс. Описаны химические, физические и механические свойства этих добавок; рассмотрены механизмы их действия с полимерами. Показаны пути создания разнообразных пластических масс с заранее заданными свойствами путем модификации полимеров индивидуальными добавками и их комбинациями.

Книга рассчитана на широкий круг инженерно-технических работников, занятых производством, переработкой и применением полимерных материалов. Она может быть полезна также студентам соответствующих специальностей.

184 с., 60 рис., 23 табл., список литературы 93 ссылки.

М $\frac{31410\text{-}168}{050(01)\text{-}78}$ 73-79

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

До настоящего времени не было ни монографии, ни учебного пособия, достаточно широко охватывающих проблему добавок для пластмасс. Между тем отсутствие такой книги, в которой был бы перекинут мост между производственной практикой и ее научными основами, очень остро ощущается. Нужно, впрочем отметить, что, во-первых, многие принципы технологии не поддаются научному объяснению (это нашло свое отражение и в ряде разделов данной книги) и, во-вторых, для достаточно полного понимания свойств пластмасс необходимо знакомство с целым рядом разнообразных дисциплин. Однако технологу, занятому решением практических задач, могут оказать существенную помощь простые модели и механизмы, общие для различных дисциплин. Такой подход и лежит в основе настоящей книги, в которой автор стремился при обсуждении проблем, связанных с производством пластмасс, привлекать самые общие научные представления и принципы. Написанию этой книги предшествовали опыт автора в преподавании курса технологии пластмасс и исследования, проведенные им совместно с технологами, занятыми в промышленности.

Книга адресована не столько специалистам, сколько лицам, желающим приобрести основы знаний, необходимые для правильного применения добавок для пластмасс. В связи с этим мы отказались от обширного обзора литературы и старались изложить материал преимущественно в описательной форме. Наибольший объем в книге занимает глава, посвященная модификации механических свойств, поскольку в этой области, как ни в какой другой, химики и инженеры делят ответственность за успешное развитие технологии пластмасс. В общем, уровень изложения материала таков, что он будет досту-

пен для усвоения как работникам промышленности пластмасс, занятым разработкой полимерных композиций, так и студентам технических вузов и университетов, в учебных планах которых предусмотрен курс технологии пластмасс.

При распределении материала по главам мы по возможности избегали перекрестных ссылок. Благодаря этому читатель, желающий сосредоточить свое внимание на определенной группе добавок, легко сможет найти все сведения к ним относящиеся.

Л. МАСКИЯ

Глава 1

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ПРИМЕНЕНИЯ ДОБАВОК ДЛЯ ПЛАСТМАСС

С самого начала развития промышленности пластмасс и резин стало ясно, что технически ценные продукты можно получить лишь при введении в полимер определенных добавок. Введение добавок производится в процессе смешения, или компаундирования. Последний термин впервые был применен для резин. Он был введен в 1839 г. Гудьиром, который обнаружил, что добавление серы в сырую резиновую смесь обеспечивает получение продукта с улучшенными свойствами.

Аналогичная ситуация возникла лет через тридцать при получении самой первой пластмассы — нитрата целлюлозы. Было найдено, что формование исходного материала невозможно без использования значительных количеств растворителей. Добавление камфоры, в свою очередь, существенно повышало прочность готового продукта.

1.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ И КЛАССИФИКАЦИЯ ДОБАВОК

Добавками в этой книге называются соединения, которые можно диспергировать в полимере, не изменяя при этом существенно его молекулярной структуры. В соответствии с этим определением из рассмотрения исключаются сшивающие агенты, катализаторы отверждения и другие подобные продукты, используемые в термореактивных материалах.

Добавки, применяемые в пластмассах, чаще всего классифицируются не по химическому строению, а в соответствии с выполняемой ими функцией. Можно предложить следующую классификацию добавок:

1. Добавки, улучшающие условия переработки	Стабилизаторы для повышения стойкости в процессе переработки Смазки Добавки для повышения текучести Тиксотропные агенты
2. Добавки, модифицирующие механические свойства	Пластификаторы Армирующие наполнители Добавки для повышения ударной вязкости
3. Добавки, снижающие стоимость материала	Дисперсные наполнители Жидкие и твердые разбавители
4. Модификаторы поверхностных свойств	Антистатики Антифрикционные добавки Добавки для уменьшения износа Добавки для предотвращения слипания Добавки для повышения адгезии
5. Модификаторы оптических свойств	Пигменты и красители Структурообразователи
6. Добавки, повышающие стойкость к старению	Антиоксиданты Стабилизаторы против действия ультрафиолетового излучения Фунгициды
7. Другие добавки	Вспенивающие агенты Антипирены

1.2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ДОБАВКАМ

1.2.1. Совместимость и диффузионные свойства добавок

Добавки должны быть эффективны с точки зрения выполняемой ими функции, и их применение должно быть экономически выгодным. Это — основное требование, предъявляемое к любым добавкам.

Однако улучшение одного свойства может привести к ухудшению других. Окончательный выбор добавки определяется поэтому всем комплексом воздействий добавки на данный материал.

Эффективность добавки зависит, кроме того, от правильного выбора способа ее введения в полимер. В свою очередь, физическая форма, в которой добавка присутст-

вует в полимерной матрице, определяет механизм ее действия.

Если влияние добавки реализуется через взаимодействие части или всех молекул системы, то в этом случае важна полная совместимость (т. е. взаимное смешение на молекулярном уровне) добавки с полимерной матрицей, а также подвижность молекул добавки или способность их к диффузии.

Полная несовместимость и неподвижность молекул добавки желательны в том случае, когда она несет свою функцию на надмолекулярном уровне.

Частичная совместимость соответствует случаю, когда на границах раздела осуществляется сильное сродство между полимером и добавкой. Это реализуется лучше всего, если на границе раздела полимера и добавки физические свойства изменяются плавно, пусть даже на очень коротких расстояниях, например в несколько слоев молекул.

Совместимость и способность добавок к диффузии часто оценивают методом «проб и ошибок». Такая практика, по-видимому, сохранится и в ближайшем будущем, что объясняется отсутствием серьезных научных основ применения добавок. Теории, известные в настоящее время, были разработаны применительно к системам растворитель — полимер и могут лишь ограниченно использоваться в случае смесей добавка—полимер, в которых полимер обычно является главным компонентом.

Следует также отметить, что число применяемых добавок и их всевозможных сочетаний в полимерных системах огромно, а полимерные композиции непрерывно модифицируются. И все же взаимную совместимость добавок и полимеров можно оценивать, хотя и приближенно, исходя из основных положений термодинамики растворов. Ниже кратко, с соответствующими упрощениями, рассматривается этот вопрос.

Энтропия смешения. Уравнение для энтропии смешения может быть получено на основе модели кристаллической решетки, состоящей из молекул (добавки и полимера) одинаковой формы и размера, так что их положения в решетке взаимозаменяемы. Исходя из уравнения Больцмана, можно вывести приближенное выражение для энтропии смешения двух компонентов

$$\Delta S^M = k \ln \Omega \qquad (1.1)$$

где k — постоянная Больцмана; Ω — общее число* возможных способов расположения молекул добавки и полимера.

Обозначив через n_0 — общее число молекул, n_1 — число полимерных молекул и n_2 — число молекул добавки, получим

$$\Omega = \frac{n_0!}{n_1! \cdot n_2!} \quad (1.2)$$

и, следовательно,

$$\Delta S^M = k \ln \frac{n_0!}{n_1! \cdot n_2!} = k (\ln n_0! - \ln n_1! - \ln n_2!) \quad (1.3)$$

Применяя приближение Стирлинга, $\ln n! = n \ln n - n$, получаем

$$\Delta S^M = k (n_0 \ln n_0 - n_1 \ln n_1 - n_2 \ln n_2) \quad (1.4)$$

Введя далее обозначения — $\varphi_1 = n_1/n_0$ (мольная доля полимера) и $\varphi_2 = n_2/n_0$ (мольная доля добавки), можно привести уравнение (1.4) к виду

$$\Delta S^M = k (n_0 \ln n_0 - n_1 \ln n_0 - n_1 \ln \varphi_1 - n_2 \ln n_0 - n_2 \ln \varphi_2)$$

а поскольку $(n_0 - n_1 - n_2) \ln n_0 = 0$, то

$$\Delta S^M = -k (n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) \quad (1.5)$$

Теплота смешения. Выражение для теплоты смешения можно получить, рассматривая изменение внутренней энергии (ΔE_{12}), которое происходит при смешении добавки и полимера.

Согласно Гильдебранду и Скотту [1], указанное изменение энергии выражается уравнением

$$\Delta E_{12}^M = (n_1 v_1 + n_2 v_2) \left[\left(\frac{\Delta E_1^v}{v_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_2^v}{v_2} \right)^{1/2} \right]^2 \varphi_1 \varphi_2 \quad (1.6)$$

где v_1 — объем одной полимерной молекулы; v_2 — объем одной молекулы добавки; $\frac{\Delta E^v}{v}$ — энергии испарения на единицу объема; $\left(\frac{\Delta E^v}{v} \right)^{1/2}$ — «параметры растворимости», обозначаемые далее символом δ.

Обозначим через V_1 — объем, занятый полимером, через V_2 — объем, занятый добавкой. Это позволяет, с

* Здесь неточность. В действительности $\Omega = \frac{\Omega_0}{\Omega_1 \Omega_2}$, где Ω_0 — число возможных способов расположения молекул в смеси, Ω_1 и Ω_2 — то же в чистых компонентах. — *Прим. перев.*

учетом того, что $V_1 \gg V_2$, переписать уравнение (1.6) следующим образом

$$\Delta E_{12}^M = \varphi_1 \varphi_2 V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 \tag{1.7}$$

Если предположить, что процесс смешения протекает без изменения объема $\Delta V^M = 0$, то, ввиду $\Delta H^M = \Delta E^M + P\Delta V^M$, уравнение (1.7) одновременно выражает теплоту смешения, т. е. $\Delta H^M = \Delta E^M$.

Свободная энергия смешения. Эту величину можно легко рассчитать из уравнений для энтропии и теплоты смешения

$$\Delta F^M = \Delta H^M - T\Delta S^M = \varphi_1 \varphi_2 V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 - \\ - kT (n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) \tag{1.8}$$

Согласно второму закону термодинамики, смешение (как и любой другой процесс, протекающий самопроизвольно) происходит при снижении свободной энергии. Это означает, что ΔF^M должна быть отрицательной, а ΔS^M — положительной величиной.

В твердом состоянии, если концентрация добавки мала, можно ожидать лишь небольшого возрастания энтропии. В этих условиях увеличение теплоты смешения (ΔH) будет также относительно мало, а значения δ_1 и δ_2 будут очень близки друг к другу. Однако при возникновении между двумя компонентами водородных связей, поскольку это должно привести к уменьшению ΔH, расхождение между значениями δ несколько увеличится.

Итак, располагая данными о значениях теплот смешения или о параметрах растворимости, можно приближенно судить о сродстве добавки к полимеру. В научной и учебной литературе можно найти значения параметров растворимости для самых разнообразных полимеров и добавок, в особенности пластификаторов. Эти данные могут быть полезны при выборе добавок для пластмасс.

1.2.2. Миграция и расход добавок

Добавка не должна улетучиваться из полимерной композиции в процессе переработки и не должна выпотевать с поверхности изделия в процессе эксплуатации. Это значит, что добавка должна иметь достаточно низкое давление пара.

Миграция добавок может привести к ряду нежелательных явлений при эксплуатации изделий из пластмасс. Сюда относится «меление», выражающееся в том, что добавка, проступая на поверхность, образует тонкую пленку отложений. Миграция может также явиться причиной выцветания, выпотевания добавок и их растворения в жидкостях, контактирующих с изделием. Все это приводит к неблагоприятным эстетическим эффектам и к порче продуктов, соприкасающихся с пластмассой. Кроме того, уменьшение содержания добавки в системе неизбежно приводит к снижению эффективности добавки.

Явления выпотевания и выцветания связаны с кинетикой диффузии добавок и поэтому зависят от таких параметров как совместимость добавки с полимером, размер молекул добавки, физико-химическое взаимодействие между молекулами добавки и полимера, конформация полимерных цепей и межмолекулярные пустоты и т. п.

Нерастворимые неорганические добавки — пигменты, наполнители и т. п., обычно не выпотевают и не выцветают. В то же время растворимые низкомолекулярные пластификаторы способны к выпотеванию через поверхность в процессе изготовления изделия и при последующей его эксплуатации. Такой пластификатор может даже явиться «носителем» миграции других растворимых добавок, например стабилизаторов, применяемых для повышения стойкости в процессе переработки.

Если добавка должна функционировать, взаимодействуя с полимером, другой добавкой или с агентами окружающей среды, то желательно, чтобы такая добавка была способна к авторегенерации. При этом эффективность добавки не зависит от ее предыстории. Имеются данные о том, что такой авторегенерационный механизм частично реализуется в случае «синергических» стабилизирующих систем (см. ниже).

1.2.3. Токсичность добавок

Добавки не должны представлять собой опасность для персонала, занятого в процессах смешения и переработки полимерных композиций, а также для потребителей, особенно в тех случаях, когда пластмасса пред-

назначена для упаковки продуктов питания или для изготовления игрушек. В этой области существуют строгие ограничения.

Британская федерация пластмасс установила рекомендации для промышленности, которые можно суммировать следующим образом [3].

1. Если некоторый ингредиент пластмассы не экстрагируется пищей, с которой контактирует пластмасса, то такой ингредиент не считается токсически вредным.

2. Если в пище в результате ее контакта с пластмассой обнаружено некоторое новое вещество, то такое вещество считается токсически вредным, если оно само по себе токсично в биологическом смысле этого слова.

3. Высокая токсичность на практике обычно не достигается. Однако не исключена возможность того, что такая токсичность получится в результате постепенного накопления экстрагируемого вещества. При оценке токсичности обязательно следует учитывать кумулятивный эффект.

4. Токсичность является функцией собственной токсичности материала и его способности экстрагироваться из пластмассы в процессе ее использования.

5. Испытания на экстрагируемость проводят либо в контакте непосредственно с пищевыми продуктами, либо с модельными средами, реализуя таким образом наиболее жесткие условия, которые могли бы встретиться на практике. Результаты таких испытаний в сочетании с данными о собственной токсичности («фактор токсичности») служат основанием для расчета коэффициента токсичности, который и является мерой вредности.

6. В целях безопасности, некоторые ядовитые вещества (указанные в так называемом Перечне I) никогда не должны допускаться к контакту с пищевыми продуктами.

По результатам испытаний находят коэффициент токсичности Q по формуле:

$$Q = \frac{E \cdot 1000}{T}$$

где T — фактор токсичности экстрагируемого вещества, приблизительно равный максимальной дневной дозе (в мг на кг массы животного), к которой группы животных толерантны в течение 90 сут без заметного токсического эффекта; E — масса экстрагируемого веще-

ства в г на единицу объема или единицу площади испытуемого образца, в зависимости от толщины образца.

Пластмасса допускается к использованию в контакте с пищевыми продуктами, если сумма коэффициентов токсичности для всех экстрагируемых ингредиентов ниже 10.

В качестве экстрагирующих веществ обычно применяют дистиллированную воду, 5%-ный Na_2CO_3, 5%-ную уксусную кислоту, 50%-ный этиловый спирт, оливковое масло +2%-ную олеиновую кислоту или парафиновое масло, 5%-ную лимонную кислоту.

Экстракцию проводят в трех режимах:

при 45 °C в течение 24 ч — кратковременный контакт с растворителем;

при 60 °C в течение 10 сут — длительный контакт с растворителем;

при 80 °C в течение 2 ч — кратковременный контакт с пищевыми продуктами.

1.3. ПОБОЧНОЕ ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК. УХУДШЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Для удовлетворения разнообразных запросов промышленности в полимер часто вводят различные сочетания добавок, получая таким образом широкий набор «марок» пластмасс. Между добавками композиции могут происходить химические и физические взаимодействия, приводящие к нежелательным побочным эффектам. Некоторые такие эффекты будут рассмотрены в следующих главах на специальных примерах. Но есть свойства, из которых следует особо отметить диэлектрические, постоянно испытывающие на себе влияние взаимодействия добавок. К ним относятся диэлектрические потери и электрическая прочность (прочность на пробой).

1.3.1. Диэлектрические потери

При действии внешнего электрического поля в диэлектрике происходит смещение электрических зарядов и появление поверхностных зарядов. Это явление описывается в терминах диэлектрической проницаемости ε и поляризации P.

Поляризация материала определяется как изменение плотности заряда на пластинах конденсатора, если в качестве диэлектрика вместо вакуума используется данный материал, т. е. $P = q_{\text{вак}} - q_{\text{диэл}}$.

Смещение зарядов внутри материала взаимно нейтрализуется, поэтому поляризация происходит лишь на поверхностях, контактирующих с пластинами конденсатора. Диэлектрическая проницаемость, в свою очередь, определяется относительным повышением емкости (C) конденсатора или относительным снижением разности потенциалов (V), в условиях когда плотность заряда сохраняется постоянной, т. е.

$$\varepsilon = \frac{C_{\text{диэл}}}{C_{\text{вак}}} = \frac{V_{\text{вак}}}{V_{\text{диэл}}}$$

При помещении между пластинами конденсатора некоторого диэлектрика напряженность электрического поля снижается прямо пропорционально диэлектрической проницаемости диэлектрика, т. е. $E_{\text{вак}} = \varepsilon E_{\text{диэл}}$. Общая поляризация P равна алгебраической сумме нескольких компонентов — поляризации на границе раздела фаз (или объемной поляризации) P_i, ориентационной (или дипольной поляризации) P_d, атомной поляризации P_a и электронной поляризации P_e.

Объемная поляризация возникает за счет макроскопических перемещений ионов в объеме материала. Ориентационная поляризация связана с деформацией или поворотом диполей, которые в полимерах представляют собой некоторые группы в боковых подвесках или части основных макромолекулярных цепей. Атомная поляризация возникает в результате очень малых перемещений атомов внутри молекул и, наконец, электронная поляризация связана с движением электронов.

Все поляризационные процессы протекают во времени. Это объясняется тем, что реализация тех или иных перемещений ограничивается взаимодействием между соседними элементами структуры в материале. Временная зависимость поляризации может быть описана экспоненциальным уравнением типа $P = P_0(1 - e^{-t/\tau})$, где τ — «время запаздывания», имеющее различные значения в зависимости от вида перемещаемых зарядов. Времена запаздывания очень малы для атомной и электронной поляризации (соответственно $\approx 10^{-13}$ и $\approx 10^{-15}$ с), но

в случае дипольной и объемной поляризации они значительно больше ($\approx 10^{-8}$ и $\approx 10^{-2}$ с).

В переменных электрических полях поляризация изменяется во времени периодически. При этом под влиянием упомянутых ограничительных факторов быстрые движения зарядов затруднены и это приводит к рассеянию энергии в виде тепла. В то время как в вакууме вектор электрического тока образует с вектором напряжения фазовый угол, равный 90°, при поляризации диэлектрика фазовый угол уменьшается (рис. 1.1). Эффек-

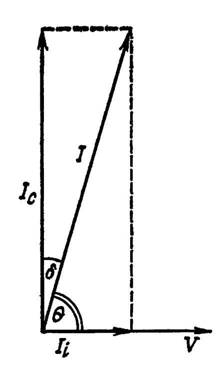


Рис. 1.1. Векторная диаграмма тока (составляющая I_i находится в фазе с напряжением V):
θ — фазовый угол; δ — угол потерь.

тивный электрический ток I, таким образом, может быть представлен в виде суммы мнимой составляющей I_i, находящейся в фазе с напряжением и называемой током потерь, и действительной составляющей I_c, соответствующей току при отсутствии потерь (т. е. в вакууме).

Из рис. 1.1 следует, что $\operatorname{tg}\delta = I_i/I_c$. Эту величину называют тангенсом угла диэлектрических потерь.

Диэлектрическую проницаемость можно представить в аналогичном виде, т. е. в комплексной форме $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$, где ε'' называют коэффициентом потерь. Можно показать, что $\varepsilon''/\varepsilon' = \operatorname{tg}\delta$.

Возникающие в диэлектриках потери энергии пропорциональны ε'' и $\operatorname{tg}\delta$, почему и возникли термины «коэффициент потерь» и «тангенс угла диэлектрических потерь». Как ε'', так и ε' зависят от частоты. Изменение этих величин определяется, кроме того, типом поляризации (рис. 1.2). В технике обычно пользуются частотами ниже чем 10^{10} Гц. В этих условиях атомная и электронная поляризация не дают вклада в диэлектрические по-

тери. Таким образом, чтобы получить высококачественные изоляционные материалы, следует свести к минимуму дипольную и объемную поляризацию.

В большинстве полимеров, используемых в производстве пластмасс, в «чистом» состоянии и при сравнитель-

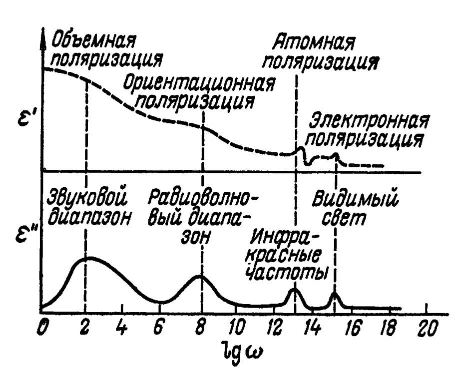


Рис. 1.2. Зависимость характера поляризации, диэлектрической проницаемости ε′ и коэффициента потерь ε″ от частоты электрического поля.

но низких температурах, потери в низкочастотном (звуковом) диапазоне, по-видимому, невелики. У полимеров же, состоящих из неполярных молекул, таких как полиолефины, потери относительно малы во всем практически важном диапазоне частот.

1.3.2. Электрическая прочность

Электрическая прочность изоляционного материала определяется наименьшим напряжением, которое вызывает полную потерю стандартным образцом диэлектрических свойств (материал становится проводником). Это сопровождается разрушением химической структуры материала, главным образом вследствие термической деструкции и под влиянием внешней среды.

Тепло, выделяющееся в результате диэлектрических потерь, приводит к разогреву полимера (ввиду низкой теплопроводности) до такой степени, когда становится возможным разрыв макромолекул. Это может сопровождаться образованием двойных связей и, в конечном счете, полимеров с системой сопряженных связей.

Повышение температуры и разрушение химической структуры увеличивают электропроводность материала,

который в определенных условиях полностью теряет изоляционные свойства.

В пластмассах на основе фенолоформальдегидных смол, в поликарбонатах и других полимерах легко возникают проводящие мостики [7] и образуются структуры с большим числом поперечных связей типа графитовых.

Воздух, влага или другие источники ионов, присутствующие на поверхности или в объеме полимера, могут ускорять повышение температуры и разрушение структуры и, следовательно, снижать электрическую прочность материала.

Поскольку температура может повышаться с различными скоростями, а процесс разрушения химической структуры также, очевидно, зависит от времени, то не следует ожидать, что электрическая прочность пластмассы во всех случаях останется постоянной величиной. С этим согласуется тот известный факт, что при прочих равных условиях переменное напряжение пробоя меньше напряжения пробоя в постоянном электрическом поле.

1.3.3. Неблагоприятное влияние добавок

Ранее было показано, что диэлектрические потери зависят главным образом от полярности групп, входящих в состав полимерных молекул, и от наличия подвижных ионов. Эти же факторы влияют и на пробой полимерного образца.

Добавки могут повысить потери вследствие того, что они сами содержат ионы или полярные группы или же из-за возможного поглощения воды. В обоих случаях это приводит к увеличению содержания ионов и диполей в композициях. Отрицательное влияние добавок при пробое диэлектрика связано с более высокими потерями и соответственно более значительным повышением температуры. Если добавки гигроскопичны, они ускоряют деструкцию поликонденсационных полимеров, например гетероцепных линейных полимеров и термореактивных пластмасс.

Несовмещающиеся добавки, особенно те, которые обладают высокой поверхностной свободной энергией (например, неорганические наполнители и пигменты), могут адсорбировать ионные и полярные частицы и та-

ким образом уменьшать их подвижность. Это должно привести к снижению степени нейтрализации зарядов в объеме и, следовательно, повышению объемной поляризации. Кроме того, такие добавки могут давать начало образованию на поверхностях раздела микропустот неправильной формы, которые служат ловушкой для таких газообразных веществ, как кислород, вода и т. д. Одновременно на неровностях этих микротрещин возникает высокая плотность зарядов. Так образуются слабые точки, способные инициировать процесс разрушения. Действительно, в этих условиях кислород ионизируется и образуется озон, который приводит к очень быстрой термоокислительной деструкции.

Принято считать, что негигроскопические и свободные от загрязнений наполнители, например чешуйки слюды, могут повышать электрическую прочность фенольных соединений путем разрыва непрерывности проходящей через материал проводящей дорожки. Но вряд ли это так, если концентрация наполнителя очень высока или композиция отверждается при очень высоких давлениях. В последнем случае электрическая прочность снижается при доминирующем механизме деструкции за счет разряда на поверхностях раздела [5].

1.4. СПОСОБЫ ВВЕДЕНИЯ ДОБАВОК

Выбор способа смешения добавки и полимера, или компаундирования, определяется следующими факторами:

физической формой и характеристиками плавления полимера;

физической формой и концентрацией добавки;

степенью дисперсности или растворимости добавки в конечной смеси;

физической формой исходной смеси, или «компаунда», из которого должна быть приготовлена пластмасса.

В тех случаях, когда для данной системы можно применить несколько способов смешения, на окончательный выбор могут повлиять и другие факторы — наличие оборудования, традиция и т. д. Принятые общие условия смешения полимерных систем и добавок приведены в табл. 1.1. В табл. 1.2 представлены обычно применяемые способы смешения.

Таблица 1.1. **Условия смешения добавок с полимерными системами** [3]

Операция	Условия	Примеры
Получение раствора	Большие сдвиговые усилия, циркуляция	Растворение твердых веществ (смол) в жидкостях
Образование твердой суспензии	Циркуляция, низкие скорости течения	Суспензии и пасты
Смешение высоковязких жидкостей	Циркуляция, низкие скорости течения	Латексы и клеящие вещества
Перемешивание паст и расплавов	Пластикация, перемешивание в смесителе закрытого типа	Большинство термопластов
Смешение твердых частиц	Смешение в барабанном смесителе, циркуляция	Смешение сухих порошков, предварительное смешение

Из данных табл. 1.2 можно заключить, что сложность принятого способа смешения, а следовательно, его экономичность, зависит от требуемой степени дисперсности. Следует подчеркнуть, что в настоящее время существует тенденция к повышению производительности оборудования для смешения. В качестве примера можно указать на смесители барабанного типа, обеспечивающие достаточно высокую экономичность процесса смешения.

Имеются, безусловно, и другие возможности, которые здесь не рассматриваются. Это относится, например, к способам, используемым для жидких систем. Соответствующую информацию можно найти в литературе [7].

В качестве особого случая следует упомянуть смешение с жидким полимером длинных волокон. «Смешение» перед формованием обычно проводят путем пропитки волокон или их напыления смолой или полимерным раствором.

Следует отметить, что «степень» дисперсности часто обозначают качественно такими словами как хорошая дисперсность, плохая дисперсность, тонкодисперсный и т. п. Когда речь идет о дисперсности твердых добавок, например пигментов, в жидких системах применяют еще другой термин, тоже качественного характера — «стабильность дисперсности». Имеется в виду степень сохра-

Таблица 1.2. **Способы смешения, используемые в производстве пластмасс**

Физическая форма полимера	Физическая форма добавки	Способ предварительного смешения	Способ последующего смешения	Физическая форма смеси (компаунда)	Дисперсность
Порошок	Жидкость или порошок	В высокоскоростном вихревом смесителе	Пластикация и экструзия	Гранулы	Хорошая
	То же	То же	—	Сухой порошок	Средняя
	Концентрат добавки с полимерным порошком	В смесителе барабанного типа	—	Порошок	Удовлетворительная или плохая
Гранулы или крошка	Маточная смесь	В смесителе закрытого типа, плавление	Пластикация и экструзия	Гранулы	Отличная
	Маточная смесь	В смесителе барабанного типа	—	Гранулы	Удовлетворительная
	Порошок	То же	—	Сухие окрашенные гранулы	Удовлетворительная или плохая
Жидкость	Концентрат в виде пасты	На вальцах или в сигма-смесителе	—	Паста	Отличная
	Порошок	В шаровой мельнице или на вальцах	—	Паста	Хорошая

Примечания: 1. Маточная смесь — гранульная смесь с высокой концентрацией добавок. 2. Порошковый концентрат—смесь полимера и добавки, присутствующих в концентрате в виде порошка. Порошковые концентраты обычно получают в высокоскоростном вихревом смесителе.

нения исходной степени дисперсности в процессе эксплуатации или хранения.

Степень дисперсности добавки существенно влияет на эксплуатационные качества композиции и поэтому является важной характеристикой. Нужно, однако, подчеркнуть, что в некоторых случаях степень дисперсности бывает трудно определить оптическими методами, в частности, когда нет разделения фаз. Неудивительно поэтому, что степень дисперсности часто оценивают скорее косвенно, чем измеряют непосредственно. Такой косвенный подход основан на оценке относительной эффективности добавки для модификации тех или иных свойств полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hildebrand J. H., Scott R. L.* The Solubility of Non-Electrolytes. Reinhold, 1950.
2. *Gardner R. J.* "Plastics", June, 1964, v. 29, p. 74.
3. *Simonds H. R.* The Encyclopaedia of Plastics Equipment. Reinhold, 1964, p. 13.
4. *Ritchie P. D.* Physics of Plastics. Plastics Monograph. Iliffe Books, 1965, p. 290.
5. *Ritchie P. D.* Physics of Plastics. Plastics Monograph. Iliffe Books, 1965, p. 309.
6. *Baird M. E.* Electrical Properties of Polymeric Materials. The Plastics Institute, 1973, p. 2.
7. Encyclopaedia of Polymer Science and Technology. V. 4. Interscience, 1965, p. 118.

Глава 2

ДОБАВКИ, УЛУЧШАЮЩИЕ УСЛОВИЯ ПЕРЕРАБОТКИ

Качество и выход продукта, получаемого в процессе переработки пластмасс, определяется следующими наиболее важными факторами: стойкостью полимера к термической деструкции, трением между полимерным расплавом и металлической поверхностью оборудования для переработки и вязкостью расплава.

Высокая термостабильность полимеров позволяет перерабатывать их при повышенных температурах, в результате чего снижается вязкость расплава и возрастает производительность процесса. При этом в значительной мере устраняется такое нежелательное явление, как деструкция, приводящее к ухудшению физических свойств и изменению цвета. Фрикционное взаимодействие полимерного расплава с металлической поверхностью оборудования также необходимо учитывать, так как оно определяет время пребывания полимерных молекул у поверхности раздела, а следовательно, вероятность подвергнуться химическим изменениям.

Термин «деструкция» используется здесь для обозначения любого процесса, изменяющего химическую структуру полимера и приводящего к ухудшению физических свойств.

2.1. СТАБИЛИЗАЦИЯ В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕРАБОТКИ

Деструкция полимеров под действием тепла и воздуха протекает обычно по свободно-радикальному механизму, причем реализуются следующие стадии реакции деструкции:

инициирование — образование свободных радикалов

$$RH \xrightarrow{\text{Энергия}} R^* + H^*$$

рост цепи — взаимодействие радикалов с полимерными цепями

$$R^* + O_2 \longrightarrow ROO^*$$

$$ROO^* + RH \longrightarrow ROOH + R^*$$

обрыв цепи — дезактивация свободных радикалов

$$R^* + R^* \longrightarrow R{-}R$$

$$R^* + ROO^* \longrightarrow ROOR$$

$$ROO^* + ROO^* \longrightarrow ROOR + O_2$$

Общий эффект этих реакций сводится к тому, что к полимерным цепям присоединяется кислород и при этом образуются карбонильные группы. Накопление последних вызывает характерное изменение цвета до желтого и коричневого. На стадии роста цепи может происходить разложение гидроперекисей и разрыв цепей:

$$\sim\!-CH_2-\underset{\displaystyle OOH}{\underset{|}{CH}}-\!\sim \longrightarrow \sim\!-CH_2-\underset{\displaystyle O^*}{\underset{|}{CH}}-\!\sim + {}^*OH$$

$$\downarrow$$

$$\sim\!-\dot{C}H_2 + OCH-\!\sim$$

Одновременно рекомбинация цепных радикалов на стадии обрыва цепи может вызывать образование в полимерной структуре поперечных связей.

Реакции окисления ускоряются в присутствии ионов тяжелых металлов, например Co^{2+}, являющихся катализаторами реакции разложения гидроперекисей. В целом термоокислительный процесс зависит от того, насколько легко осуществляется отрыв водорода от полимерных цепей в последовательности: СВ в α-положении к ароматическим группам > группы аллил —CH>третичные

группы CH>вторичные группы H—CH>первичные группы H_2CH.

Разрыв химических связей невозможно предотвратить извне, т. е. при помощи добавок. Стабильность полимера можно повысить лишь за счет внесения соответствующих изменений в его химическую структуру, что же касается роли добавок, то она сводится к замедлению (ингибированию) процесса разложения. Стабилизация за счет ингибирования достигается по одному из двух механизмов:

непосредственное вмешательство в реакцию разложения путем образования неактивных частиц и снижения концентрации активных, приводящее к уменьшению общей скорости процесса деструкции;

удаление, дезактивация веществ, которые оказывают каталитическое действие на деструктивный процесс, или промотирование конкурирующих реакций.

Ввиду неизбежного наличия воздуха при переработке, реакции окисления играют в этом случае очень важную роль. Даже для галогенсодержащих полимеров, когда деструкция сводится в основном к дегалогенированию (см. ниже), присутствие кислорода ускоряет реакции разложения. Вот почему большинство стабилизаторов разработано применительно к реакциям окисления *.

Системы для стабилизации полимеров в процессе переработки удобно классифицировать следующим образом: первичные стабилизаторы, вторичные стабилизаторы, хелатирующие агенты, стабилизаторы для галогенсодержащих полимеров.

2.1.1. Первичные стабилизаторы — антиоксиданты

Действие антиоксидантов довольно сложно, и литературные трактовки по этому вопросу часто противоречивы. Наиболее общая точка зрения такова, что антиоксиданты обрывают реакции, протекающие в цепях, взаи-

---

* В настоящей книге не приводятся детали механизмов стабилизации; интересующийся читатель найдет многочисленные данные в других публикациях.

модействуя со свободными радикалами и образуя таким образом нереакционноспособные продукты:

$$\sim\!-P^{\cdot} + AH \longrightarrow \sim\!-RH + \dot{A} \quad \text{Неактивный радикал}$$

где $\sim\!-P^{\cdot}$ — свободный радикал, представляющий одну из следующих групп:

$$\sim\!-\dot{C}H_2,\ \sim\!-\underset{\mid \atop R}{\dot{C}H},\ \sim\!-\underset{\mid \atop R}{\dot{C}},\ \sim\!-CH_2O^{\cdot},\ ^{\cdot}OH \text{ и др.}$$

Большинство выпускаемых промышленностью первичных стабилизаторов — это фенолы с объемными заместителями или ароматические амины. Ряд эффективных стабилизаторов приведен в табл. 2.1.

Неактивность продуктов реакции является следствием их резонансной стабилизации или димеризации с другими продуктами. Вот как это происходит в фенольных соединениях:

$$\sim\!-P + \text{[2-}R^1\text{-6-}R^2\text{-4-}R^3\text{-фенол (OH)]} \longrightarrow \sim\!-PH + \text{[2-}R^1\text{-6-}R^2\text{-4-}R^3\text{-феноксил (}\dot{O}\text{)]} \quad \text{(стабильные продукты)}$$

$$\text{феноксил } (\dot{O}) \longleftrightarrow \text{циклогексадиенон с радикалом у C–}R^2 \longleftrightarrow \text{циклогексадиенон с радикалом у C–}R^3 \longleftrightarrow \text{циклогексадиенон с радикалом у C–}R^1$$

Аналогичная реакция осуществляется и в ароматических аминах.

В соответствии с этим механизмом защита полимера от термоокисления прекращается после исчерпания всего антиоксиданта радикалами, осуществляющими рост це-

пи. Отрезок времени, в течение которого действует защита, называется «периодом индукции» (рис. 2.1). После этого периода реакция деструкции происходит так, как если бы антиоксидант не добавляли.

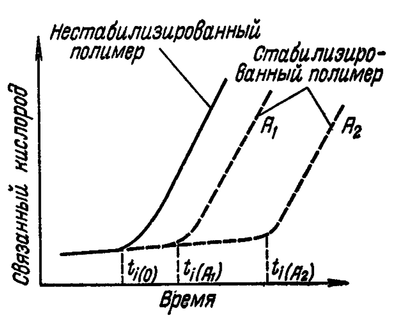


Рис. 2.1. Влияние стабилизаторов на период индукции термической деструкции:

t_i (0) — период индукции для нестабилизированного полимера; t_i (A_1) и t_i (A_2) — для стабилизированного; A_1 и A_2 — либо два различных стабилизатора, либо разные концентрации одного и того же стабилизатора.

Об эффективности антиоксиданта можно судить по значениям периода индукции в заданных условиях или

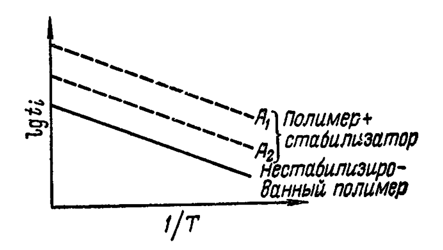


Рис. 2.2. Графики Аррениуса для процесса термодеструкции.

в широком интервале температур, а также по величине энергии активации процесса, которую определяют графически по уравнению Аррениуса (рис. 2.2).

2.1.2. Вторичные стабилизаторы (разложение перекисей)

Другой путь защиты полимеров от деструкции сводится к удалению перекисных радикалов и разложению гидроперекисей при их образовании.

Такое действие оказывают многие соединения серы и фосфора. Наиболее типичными стабилизаторами этого класса являются сульфиды, простые тиоэфиры, фосфиты и фосфонаты (табл. 2.2).

Т а б л и ц а 2.1. **Типичные промышленные антиоксиданты**
(0,2—0,75 масс. ч. добавки на 100 масс. ч. полимера)

Антиоксидант	Структурная формула	Торговое название (фирма)	Примечание
1,1′-Бис(4-окси-2-метил-фенил-5′-бутил) 6-бутан	$[HO(Bu)(CH_3)C_6H_2]_2CH-(CH_2)_2-CH_3$	Santowhite Powder (Monsanto)	
1,1,3-Трис(2-метил-4-окси-5-*трет*-бутил-фенил) бутан	$CH_3-CH[C_6H_2(CH_3)(Bu)OH]-CH_2-CH[C_6H_2(H_3C)(Bu)OH]_2$	Topanol CA (ICI)	Хороший стабилизатор повышает стойкость к старению. Его смеси со стабилизаторами DLTP или DSTDP обладают синергическим эффектом

Тетра [метилен-3-(3′,5′-ди-трет-бутил-4-оксифенил) пропионат] метан	$C\left[CH_2-O-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-CH_2-CH_2-C_6H_2(Bu)_2-OH\right]_4$	Irganox 1010 (CIBA-Geigy)	
1,3,5-Триметил-2,4,6-трис (3-5-ди-*трет*-бутил-4-оксибензил) бензол	$C_6(CH_3)_3\left[CH_2-C_6H_2(Bu)_2-OH\right]_3$	Ionox 330 (Shell)	Отличный стабилизатор. Широко применяется в рецептурах для кабельных покрытий. Диполи хорошо сбалансированы и поэтому стабилизатор незначительно влияет на диэлектрические потери
Ди(*н*-октадецил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксибензилфосфат	$HO-C_6H_2(Bu)_2-CH_2-P(-O-C_{18}H_{37})-O-C_{18}H_{37}$	Irganox 1093 (CIBA-Geigy)	Хороший стабилизатор

Таблица 2.2. **Типичные промышленные вторичные стабилизаторы** (0,1—0,5 масс. ч. добавки на 100 масс. ч. полимера)*

Стабилизатор	Структурная формула	Торговое название (фирма)
Бис (лаурилпропионат) сульфид	$S(CH_2-CH_2-C(=O)-O-C_{12}H_{25})_2$	Plastanox LTDP (American Cyanamid), Plastanox DLTDP (Robinson Bros)
Бис (стеарилпропионат) сульфид	$S(CH_2-CH_2-C(=O)-O-C_{18}H_{37})_2$	Plastanox STDP (American Cyanamid)
Трис (нонилфенил) фосфит	$P(-O-C_6H_4-C_9H_{19})_3$	Santowhite TNPP
Трис (смешанный моно- и динонилфенил) фосфит	$(C_9H_{19}-C_6H_3(C_9H_{19})-O-)_nP(-O-C_6H_4-C_9H_{19})_{3-n}$	Polygard (Uniroyal)

* Более полные данные о стабилизаторах можно найти в Энциклопедии пластмасс (McGraw—Hill).

Механизм соответствующих реакций очень сложен, но, по-видимому, все они протекают через восстановление перекисей в спирты и поэтому дезактивируются, как показано ниже:

$$\sim\!-\overset{\wr}{\overset{|}{C}}HOOH + R(OR)_3 \longrightarrow \sim\!-\overset{\wr}{\overset{|}{C}}HOH + O{=}P(OR)_3$$

$$\sim\!-\overset{\wr}{\overset{|}{C}}HOO\cdot + RSH \longrightarrow \sim\!-\overset{\wr}{\overset{|}{C}}HOOH + RS\cdot$$

$$\sim\!-\overset{\wr}{\overset{|}{C}}HOO\cdot + RS\cdot \longrightarrow \sim\!-\overset{\wr}{\overset{|}{C}}HOOSR \quad \text{Стабильные продукты}$$

2.1.3. Хелатирующие агенты (дезактивация металлов)

Выше отмечалось, что металлы различной валентности могут способствовать деструкции полимера за счет ускорения разложения гидроперекисей с образованием активных радикалов.

Соединение ионов этих металлов с громоздкими лигандами является серьезным стерическим препятствием, которое предотвращает взаимодействие ионов с активными участками полимерной цепи.

Попадание в полимер примесей ионов металлов может происходить различными путями, например вноситься остатками катализаторов Циглера—Натта, окислительно-восстановительными системами, наполнителями, пигментами и т. д.

Наиболее важным классом хелатирующих агентов являются органические производные фосфинов и фосфитов и азотсодержащие органические соединения, например меламин, бис-салицилиденовые диамины, оксамиды и т. д.

2.1.4. Стабилизаторы галогенсодержащих полимеров

Для таких крупнотоннажных галогенсодержащих полимеров, как поливинилхлорид и поливинилиденхлорид, проблемы стабилизации против термической деструкции

приобретают особо важное значение. Кроме того, в такие полимеры вводятся и некоторые другие добавки, например для повышения огнестойкости, ударной вязкости и т. д., которые сами являются галогенсодержащими соединениями. При их введении могут возникнуть новые проблемы, связанные со стабилизацией полимера при его переработке. В течение последних 30 лет вопросу стабилизации галогенсодержащих полимеров уделялось очень большое внимание. В настоящее время промышленность выпускает значительное число таких стабилизаторов.

Кроме описанных выше обычных реакций окислительной деструкции может протекать процесс дегидрогалогенирования. Например, в поливинилхлориде разрыв связей C—Cl происходит в наиболее слабых местах (при двойной связи или у третичного углеродного атома). Радикалы Cl* отрывают водород от соседних CH-групп, образуя слабую связь C—Cl, при разрыве которой отщепляется HCl и возникает новая аллильная связь:

$$\sim\!-CH_2-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\!\sim \xrightarrow{\text{Энергия}} \sim\!-CH_2-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\overset{*}{CH}-CH_2-\!\sim + Cl^*$$

$$\downarrow$$

$$\sim\!-CH_2-\overset{*}{CH}-CH_2-CH{=}CH-\!\sim + Cl^* \xleftarrow[\text{руется HCl}]{\text{Катализи-}} \sim\!-CH_2-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH{=}CH-\!\sim + HCl$$

$$\downarrow$$

$$\sim\!-CH_2-CH{=}CH-CH{=}CH-\!\sim + HCl \text{ и т.д.}$$

} Сопряженные структуры, ответственные за преждевременное изменение цвета полимера

К стабилизаторам для галогенсодержащих соединений предъявляется ряд требований:

они должны поглощать и нейтрализовать образующиеся молекулы HCl для торможения автокаталитических реакций и предотвращения коррозии оборудования для переработки;

они должны предотвращать реакции окисления и другие свободнорадикальные процессы;

они должны замещать активные, лабильные группы, например третичные и аллильные атомы Cl, более стабильными заместителями;

они должны разрывать сопряженные связи в главных цепях полимера для предотвращения нежелательного изменения цвета.

В течение многих лет в качестве стабилизаторов для поливинилхлорида применяли вещества, способные нейтрализовать HCl. Они и в настоящее время образуют важный класс стабилизаторов, к которым относятся основные соли свинца и слабые основные мыла (табл. 2.3).

В то же время в более поздние годы был разработан способ стабилизации путем замещения лабильных атомов хлора [1] с использованием карбоксилатов тяжелых металлов, кадмиевых и цинковых мыл и меркаптидов (см. табл. 2.3).

Механизм таких реакций замещения можно представить следующим образом:

$$Me(OCOR)_2 + -\underset{Cl}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}- \longrightarrow Me\begin{cases}Cl\\OCOR\end{cases} + -\underset{OCOR}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-$$

$$Me(SR)_2 + -\underset{Cl}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}- \longrightarrow Me\begin{cases}Cl\\SR\end{cases} + -\underset{SR}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-$$

Очевидно, что эти стабилизирующие соединения могут также реагировать с любой молекулой HCl, образованной до или после введения стабилизатора в полимер:

$$Me(SR)_2 + HCl \longrightarrow Me\begin{cases}Cl\\SR\end{cases} + MeSR$$

Меркаптиды могут также действовать в качестве акцепторов свободных радикалов.

Полагают, что более современные стабилизаторы — оловоорганические соединения (см. табл. 2.3), а также

Таблица 2.3. **Типичные стабилизаторы для полимеров на основе винилхлорида** (0,5—2,0 масс. ч. добавки на 100 масс. ч. полимера)

Стабилизатор	Формула	Торговое название (фирма)	Примечание
Свинцовые			
Основной карбонат свинца	$PbO \cdot PbCO_3$	Белый свинец (Associated Lead Manufacturers Ltd)	Недорогой, эффективный стабилизатор. Токсичен
Трехосновный сульфат свинца	$3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$	TBLS (То же)	Недорогой, эффективный стабилизатор. Применяется в рецептурах для кабельных покрытий
Двухосновный фосфит свинца	$2PbO \cdot PbHPO_3 \cdot {}^1/_2\ H_2O$	DPLP (То же)	Хороший термостабилизатор, обладает синергическим эффектом, стоек к старению, образует хелатные соединения с примесями металлов

Кадмий-барий-цинковые			
Соосажденные лаураты бария и кадмия	$Cd(OCOC_{11}H_{23})_2$ $Ba(OCOC_{11}H_{23})_2$	Mellite 101 (Allbright and Wilson (Mfg) Ltd.)	Взаимодействует с сернистыми соединениями
Барий-кадмий-цинковые комплексы		Nuostabes V 1277 (Durham Raw Materials Ltd.)	
Оловоорганические			
Малеинаты дибутилолова	$\left[-(C_4H_9)_2SnOCOCH{=}CH(COO-)\right]_n$	Mellite 135 (Allbright and Wilson (Mfg) Ltd.)	Хороший высокотемпературный стабилизатор
Дилаурилмеркаптид дибутилолова	$(C_4H_9)_2Sn(SC_{12}H_{25})_2$	Mark A (Angus Chemicals)	Очень хороший стабилизатор для прозрачных материалов

органические фосфиты — ведут себя следующим образом:

$$\sim\!\!-\underset{\large Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\!\!\sim + \begin{matrix} Bu \\ Bu \end{matrix}\!\!>\!Sn\!<\!\!\begin{matrix} OCOR \\ OCOR \end{matrix} \longrightarrow \sim\!\!-\overset{\large Bu}{\overset{|}{CH}}-CH_2-\!\!\sim \quad \begin{matrix} Cl \\ Bu \end{matrix}\!\!>\!Sn\!<\!\!\begin{matrix} OCOR \\ OCOR \end{matrix}$$

$$\sim\!\!-\dot{C}H-CH_2-\!\!\sim + P(OR)_3 \longrightarrow \sim\!\!-\underset{O=P(OR)_2}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\!\!\sim + RCl$$
$$+ \cdot Cl$$

Наконец, разрыв сопряженных связей в главных цепях полимера вызывается меркаптидами и сложными эфирами малеиновой кислоты по следующему механизму:

$$\sim\!\!-CH{=}CH-\!\!\sim + RSH \longrightarrow \sim\!\!-CH_2-\underset{SR}{\underset{|}{CH}}-\!\!\sim$$

$$\sim\!\!-CH{=}CH-CH{=}CH-\!\!\sim + \begin{matrix} HC-COOR\ (\text{или } Me) \\ \| \\ HC-COOR\ (\text{или } Me) \end{matrix} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \sim\!\!-\text{(циклогексен)}-\!\!\sim \quad (\text{или } Me)ROOC \quad COOR\ (\text{или } Me)$$

2.1.5. Синергические стабилизирующие системы

Термин «синергизм» применяется для описания комбинированного эффекта двух или большего числа стабилизаторов, превосходящего сумму эффектов индивидуальных стабилизаторов, когда они действуют изолированно:

$$\text{Эффект } (А+Б) > \text{Эффект } А + \text{Эффект } Б$$

В случае антиоксидантов, особенно для полиолефинов, часто применяют комбинацию первичных и вторич-

ных стабилизаторов, так как она обеспечивает очень активную стабилизацию (рис. 2.3).

Наиболее широко синергические системы используются для стабилизации поливинилхлорида. Хорошими стабилизаторами являются, например, стеараты и лаураты кадмия/бария и кадмия/бария/цинка. Они составляют около 50% всех стабилизаторов, применяемых при производстве поливинилхлорида.

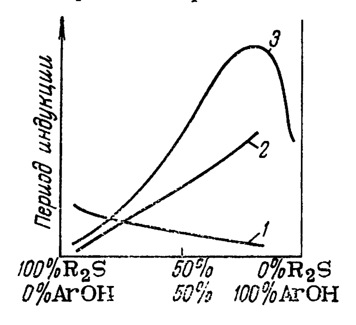


Рис. 2.3. Зависимость периода индукции процесса окисления полипропилена от молекулярной доли стабилизаторов синергической смеси — дидецилсульфида и 2,6-ди-*трет*-октилкрезола (общая концентрация стабилизатора 0,2 моль/кг, температура 200 °C, давление кислорода 300 мм рт. ст.) [10].

Полагают, что стабилизация происходит следующим образом [1]:

$$Cd(OCOR)_2 + \sim\!-\underset{Cl}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\!\sim \longrightarrow \sim\!-\underset{OCOR}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\!\sim + Cd(OCOR)Cl$$

В ходе реакции может происходить взаимодействие Cd(OCOR)Cl еще с одним лабильным атомом Cl в полимерной цепи с образованием $CdCl_2$, которое ускоряет выделение HCl по механизму алкилирования Фриделя—Крафтса.

В присутствии карбоксилата бария образование $CdCl_2$ существенно замедляется:

$$Cd(OCOR)Cl + Ba(OCOR')_2 \longrightarrow Cd(OCOR)(OCOR') + Ba(OCOR')Cl$$

$$Cd(OCOR)Cl + Ba(OCOR')Cl \longrightarrow Cd(OCOR)(OCOR') + BaCl_2$$

Таким образом, роль бариевого соединения сводится к восстановлению карбоксилата кадмия, являющегося сильным стабилизатором, и к замедлению нежелательного процесса образования $CdCl_2$, что существенно увеличивает период индукции (рис. 2.4).

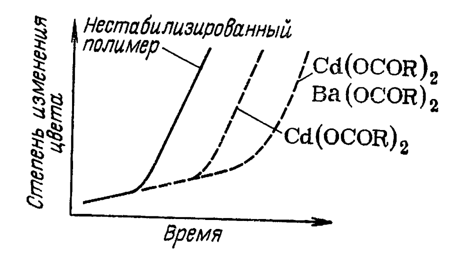


Рис. 2.4. Синергические эффекты при стабилизации ПВХ смесью карбоксилатов металлов.

Еще больший синергический эффект можно получить, добавляя некоторые эпоксидные соединения, из которых наиболее важным является эпоксидированное соевое масло (рис. 2.5). Присоединению хлора к карбоксилату бария, по-видимому, способствуют оксирановые кольца [1].

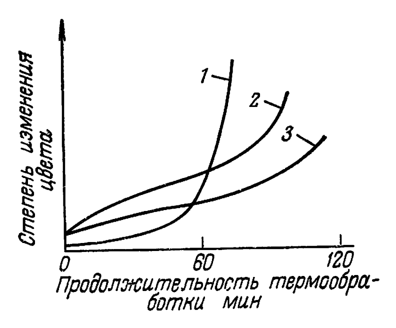


Рис. 2.5. Зависимость степени изменения цвета ПВХ от продолжительности термообработки при 177 °С при использовании смесей стабилизаторов [2]:
1 — эпоксидное соединение (1,5%)+карбоксилат кадмия (1,5%); *2* — карбоксилат бария (1,5%)+ карбоксилат кадмия (1,5%); *3* — эпоксидное соединение (1%)+карбоксилат бария (1%)+карбоксилат кадмия (1%).

2.1.6. Оценка эффективности стабилизаторов, применяемых в процессе переработки

При выборе добавок для полимерных материалов следует иметь в виду два обстоятельства. Во-первых,

каков механизм действия добавки и, во-вторых, какие «оптимальные» свойства композиции в условиях эксплуатации получатся при введении данной добавки. В первом случае применяют модельные системы. Во втором случае применяют рецептуры и методики, схожие с теми, которые будут использоваться в производстве. Модельные исследования стабилизаторов, применяемых в процессе переработки, включают применение жидких (низкомолекулярных) соединений, схожих по структуре с полимером или испытываемым потенциальным стабилизатором. Индивидуальные компоненты реакционных смесей, подвергаемых воздействию тепла или кислорода, идентифицируют, разделяют и определяют количественно, используя методы химического анализа, такие как инфракрасная спектроскопия, газожидкостная хроматография и т. д. Имеются, однако, трудности в интерпретации этих результатов в терминах «истинной» стабилизации в процессе переработки. Это объясняется тем, что методика ничего не говорит о таких факторах, как диффузия, совместимость с полимером, взаимодействие с другими добавками. Для получения более правильной оценки и реализации, таким образом, второго случая обычно используют тот реальный полимер и те стабилизирующие системы, которые собираются применять. Компоненты смешивают и подвергают термической обработке в небольших закрытых смесителях.

Период индукции может быть выражен в терминах изменения химической структуры или же ухудшения физических свойств. Его можно определить, например, временем, в течение которого в полимере возникает некоторая произвольно выбранная концентрация химических групп, например карбонильных групп в полиолефинах или виниленовых групп в галогенсодержащих полимерах. Период индукции может быть определен так же, как время, требуемое для произвольно фиксированного изменения некоторых физических свойств, например вязкости расплава в случае полиолефинов и пропускания или отражения света в янтарно-желтом диапазоне волн (575—625 нм) — для полимеров на основе винилхлорида. В первом случае можно получить вполне адекватные результаты путем простых измерений показателя текучести расплава, во втором — достаточно сравнения невооруженным глазом с образцами стандартного цвета.

2.2. ВНЕШНИЕ СМАЗКИ

В течение столетий внешние смазки применяют для уменьшения силы трения и износа поверхностей трущихся друг о друга тел. Этим вопросом активно занимался Леонардо да Винчи, заложивший основы теорий трения и износа.

Обычно применяют три типа смазки.

Жидкая или гидродинамическая смазка. Она обеспечивается при помощи «масел» или «консистентных смазок» (главным образом углеводороды или силиконы). На поверхность раздела взаимно перемещающихся частей наносится относительно толстый слой [3] некорродирующей жидкости (не менее 10^{-4} см или 10 000 молекул). Таким образом устраняется непосредственный контакт между соприкасающимися частями. В этом случае силы трения уменьшаются до значений внутренних (вязкостных) сил в жидкости и одновременно снижается возможная концентрация напряжений на неровностях и шероховатых участках поверхности скользящих частей. Кроме того, предотвращается образование оказывающих вредное действие продуктов износа.

Граничная смазка. Этот вид смазки существенно отличается от предыдущего толщиной слоя смазки на поверхности раздела. Он реализуется в тех случаях, когда толстые пленки смазки не могут образовываться, а именно при действии на поверхности раздела очень больших усилий. На вершинах неровностей и шероховатостей трущихся поверхностей присутствуют стационарные молекулярные слои смазки. Благодаря их низкой энергии (прочности) когезии и обеспечивается смазывающее действие.

При граничной смазке необходимо, чтобы смазывающее вещество имело химическое сродство с трущимися компонентами. В этих условиях возможно образование на поверхности раздела стационарного слоя. Для металлических компонентов эффективными смазками являются длинноцепные жирные кислоты, металлические мыла и спирты.

Эффективность спиртов и особенно кислот в качестве смазок зависит от природы металлической поверхности и определяется характером химических реакций между смазкой и металлической поверхностью. Важно, однако,

отметить, что эффективность граничных смазок (или, вообще, смазок в случае, когда имеет место химическое взаимодействие на поверхности раздела) резко снижается при температурах, близких к температуре их плавления [4].

Твердая смазка. Этот вид смазки заключается в покрытии поверхности трущихся частей слоем твердого вещества, например графита, дисульфида молибдена и др. Такие смазки обычно применяют в условиях значительного трения, когда происходит разогрев до очень высоких температур, т. е. в условиях, когда жидкая и граничная смазки становятся неэффективными.

2.2.1. Внешняя смазка для улучшения условий переработки

При переработке пластмасс следует учитывать три основных вида трения:

трение между частицами порошка или гранулами, влияющее на характеристики свободного «течения» частиц и затрудняющее операцию транспортировки, например при подаче материала в машину для переработки;

трение между полимерным расплавом и металлическими поверхностями оборудования для переработки, которое может оказать существенное влияние на текучесть расплава и вызвать такие нежелательные эффекты, как низкая производительность и плохое качество поверхности получаемого продукта;

трение в операциях отделки и упаковки.

В настоящее время существует два способа преодоления указанных видов трения: твердая смазка для частиц порошка и граничная смазка на поверхностях раздела расплав/металл и твердый полимер/металл.

Внешние смазки, улучшающие условия переработки, аналогичны обычным граничным смазкам, применяемым для металлических поверхностей. Это — высокомолекулярные жирные кислоты, спирты, амины, амиды и металлические мыла, содержащие 12—18 углеродных атомов в основной цепи. В последнее время стали также применять воски на основе углеводородов с молекулярной массой 500—5000.

Механизм действия смазки для расплава аналогичен механизму действия обычной граничной смазки: поляр-

ные группы в молекулах смазки покрывают поверхность металла, образуя стационарный слой, благодаря действию устойчивых абсорбционных сил.

Слой смазки состоит из ориентированных молекул, которые можно рассматривать [5], как химически ассоциированные (рис. 2.6). Это и предотвращает их сольватацию подвижными полимерными молекулами (см. ниже).

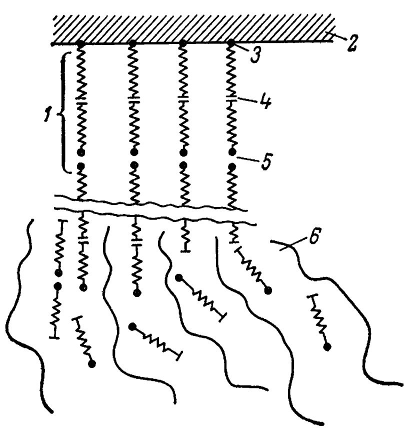


Рис. 2.6. Пограничный слой смазки между металлической поверхностью и расплавом полимера:

1 — полимолекулярный слой смазки; *2* — поверхность металла; *3* — полярные группы; *4* — неполярные концы молекул смазки; *5* — полярные группы; *6* — сольваты, образованные молекулами полимера и смазки.

Такой механизм применим ко всем полимерным системам как полярным, так и неполярным. В то же время природа металлической поверхности важнее, чем конечная структура смазки. Именно природа металлической поверхности определяет интенсивность сил адсорбции, возникающих между поверхностью и полярными группами молекул смазки, и соответственно возможность образования стационарных пограничных слоев. От природы металлической поверхности зависит, что будет происходить на границе раздела смазка/металл — химическая реакция или физическая адсорбция. Если смазкой служит кислота, например лауриновая кислота [4], она будет взаимодействовать с такими металлами как медь, кадмий и цинк, но не с серебром, алюминием, никелем, хромом и т. п. Боуден и Тэйбор нашли, что при протека-

нии химических реакций коэффициент трения между металлом и смазкой существенно уменьшается. Поскольку смазка заливается в расплав в процессе смешения или на ранних стадиях перемешивания расплава при переработке, то эффективность смазки увеличивается, если смазка несовместима с полимерным расплавом, так как при этом пограничный слой на поверхности раздела не растворяется полимером, и если смазка способна диффундировать в расплаве, а поэтому легко мигрировать к поверхности раздела.

В общем случае совместимость смазок с полимерными расплавами низка, и поэтому для образования пограничного слоя требуются небольшие количества смазки. Что касается скорости миграции смазок к поверхности раздела, то она довольно мала ввиду их достаточно большой молекулярной массы, низкой концентрации смазки в системе и относительно слабых ускорений, которым подвергается смазка в обычных условиях переработки. Таким образом, должно пройти некоторое время, прежде чем смазка станет эффективной в процессе переработки. Впрочем, это обстоятельство практически не создает серьезных проблем. Дело в том, что задержка во времени неизбежна для всех переменных параметров

Таблица 2.4. **Промышленные смазки и добавки, облегчающие процесс переработки [6]**

Добавка	Для каких полимеров рекомендуется	Примечание
Сложные эфиры глицерина	ПВХ	Внутренние смазки
Стеариновая кислота	ПВХ	Внутренняя смазка
Воски	ПВХ, полиолефины	Внутренние и внешние смазки. Уменьшают трение
Углеводородные воски	ПВХ	Внешние и внутренние смазки
Мыла (стеараты металлов)	ПВХ, полиолефины	Внешние смазки
Акрилаты (терполимеры на основе метилакрилат-бутадиен-стирола и акрилонитрил-бутадиен-стирола)	ПВХ	Добавки, облегчающие процесс переработки

переработки, «приспособляющихся», к необходимым для нормального производства стационарным условиям.

Для удобства при пользовании упаковочной пленкой обычно применяют добавки, обеспечивающие «скольжение» пленки. По химической структуре эти добавки схожи с внешними смазками. Примеры внешних смазок и добавок, обеспечивающих скольжение, приведены в табл. 2.4.

2.3. ВНУТРЕННИЕ СМАЗКИ. ДОБАВКИ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ УСЛОВИЙ ПЕРЕРАБОТКИ (ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЛАСТИФИКАТОРЫ)

Внутренние смазки и другие добавки, способствующие переработке, предназначены для работы (пластификации) при высокой температуре (см. рис. 3.9). В этих условиях, на первой стадии переработки, увеличивается скорость плавления трущихся друг о друга полимерных частиц. Возрастает также деформируемость конечного расплава.

В идеальном случае внутренние смазки и другие добавки, используемые при переработке, должны совмещаться с полимером только при высоких температурах (т. е. в области перехода от каучукоподобного к расплавленному состоянию). Если совместимость сохраняется при относительно низких температурах, то смазки и другие добавки, способствующие переработке, должны либо применяться в малых количествах, либо в данном температурном интервале обладать спектром времен релаксации (см. гл. 3), схожим со спектром времен релаксации для полимера.

В общем случае внутренние смазки по своей химической структуре схожи с внешними смазками, но они обладают большей степенью совместимости и меньшей способностью миграции к поверхности, чем внешние смазки. Внутренние смазки применяют в основном для создания рецептур на основе жесткого поливинилхлорида. Обычная их концентрация колеблется от 1 до 2 масс. ч. на 100 масс. ч. полимера.

Добавки, улучшающие условия переработки, которые для термореактивных композиций называют «промоторами течения», представляют собой полимеры с низкой молекулярной массой или воски (см. табл. 2.4). В случае

термопластов они действуют так же, как внутренние смазки, т. е. они пластифицируют наружные поверхности полимерных частиц и облегчают их плавление, но могут применяться в больших концентрациях (около 5 масс. ч. на 100 масс. ч. полимера). Добавки, способствующие переработке, или промоторы течения для термореактивных систем, обычно не вступают в химические реакции: в результате разбавления снижается взаимодействие реакционноспособных групп. В этих условиях улучшение условий переработки может достигаться главным образом за счет уменьшения степени возрастания вязкости расплава. Одновременно уменьшается плотность сшивания термореактивного продукта, т. е. проявляются эффекты внутренней* и внешней пластификации. Высокотемпературные пластификаторы применяются обычно в рецептурах на основе жесткого поливинилхлорида. Однако в небольших количествах такие добавки иногда используют и для высоковязких полимеров, таких как полиметилметакрилат, полистирол, ацетат целлюлозы и др., с целью получения «легкотекучих» литьевых марок (рис. А).

2.4. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ О ВНЕШНИХ И ВНУТРЕННИХ СМАЗКАХ ДЛЯ ПОЛИМЕРОВ

В первой главе отмечалось, что рассмотрение термодинамических свойств полимерных растворов можно использовать для предсказания пределов совместимости смазок. Тем не менее соответствующие данные для наиболее широко применяемых смазок пока отсутствуют. Ввиду недостатка научной информации о смазках, с одной стороны, и сложности поведения полимерных расплавов в процессе переработки — с другой, проблема применения смазок все еще остается в состоянии, когда выбор нужной смазки проводится по методу «проб и ошибок».

При выборе смазки обычно исходят из следующих правил:

---

* Под внутренней пластификацией имеется в виду снижение жесткости за счет изменения молекулярной структуры.

1. Металлические мыла, главным образом стеараты, мало совместимы с полимерами и поэтому действуют прежде всего как внешние смазки.

2. Длинноцепные жирные кислоты, спирты и амиды являются внутренними смазками для таких полярных полимеров как поливинилхлорид, полиамиды и др., но слабо совместимы с неполярными полимерами, например с полиолефинами.

3. Длинноцепные диалкиловые сложные эфиры обладают средней совместимостью с большинством полимеров. Они могут играть роль как внутренней, так и внешней смазки, и поэтому часто используются для получения «сбалансированной» смазки [6].

4. Парафиновые воски с большой молекулярной массой слабо совместимы с полярными полимерами и действуют как внешние смазки по отношению, например, поливинилхлорида. Они иногда применяются в полиолефинах, для которых являются, ввиду высокой совместимости, внутренней смазкой. В общем случае для полиолефинов такая смазка не требуется.

При выборе смазок и, в особенности, их смесей, необходимо особо позаботиться о том, чтобы внутренние и внешние эффекты были сбалансированы. Взаимодействие смазок друг с другом или с другими добавками, например стабилизаторами, может оказать влияние на пределы совместимости и дать начало нежелательным эффектам, таким как загрязнение оборудования и избыток смазки.

В первом случае металлическая поверхность перерабатывающего оборудования покрывается остатками расплава, что может привести к образованию царапин на поверхности экструдируемых деталей или каландруемых листов. Это покрытие состоит из накопившейся на границе раздела смазки, содержащей захваченные полимерные и твердые (пигментные) частицы.

Во втором случае избыток смазки приводит к снижению производительности в результате проскальзывания частиц относительно друг друга или относительно металлической поверхности на стадии плавления. При этом снижаются скорость плавления полимера и давление, реализуемое при проталкивании формуемой массы вращающимся шнеком в процессах экструзии и литья под давлением.

Снабдив экструдер соответствующими измерительными приборами, Иллмен [6] смог получить кривые, характерные для случаев избыточной и недостаточной смазки (рис. 2.7).

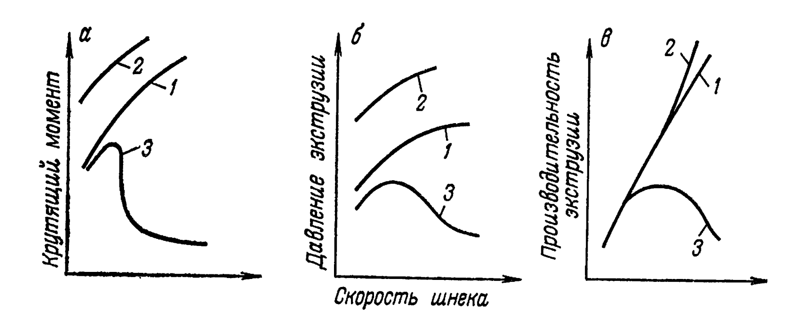


Рис. 2.7. Зависимость крутящего момента (*а*), давления экструзии (*б*) и производительности экструзии (*в*) от скорости шнека в экструдере:

1 — существует оптимальное соотношение между массами внешней и внутренней смазки; *2* — отсутствует внутренняя смазка или недостает смазки; *3* — имеется избыток смазки [6].

Другими важными факторами являются вид процесса и область температур и давлений, при которых расплав подвергается переработке. Эти факторы должны учитываться в связи с их возможным влиянием на пределы совместимости и скорость миграции смазки.

2.5. ОЦЕНКА ДОБАВОК ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ УСЛОВИЙ ПЕРЕРАБОТКИ И СМАЗОК

В настоящее время отсутствуют данные о широких модельных исследованиях смазок и добавок, способствующих переработке пластмасс.

Испытания обычно проводят с помощью вискозиметров или на миниатюрных машинах для смешения и переработки, таких как пластограф «Брабендер» или реометр RAPRA *, в котором варьируется величина крутящего момента.

---

* RAPRA — Исследовательская ассоциация резиновой и пластмассовой промышленности Великобритании. — *Прим. перев.*

С помощью капиллярных вискозиметров можно оценить действие внешних смазок путем определения критического напряжения сдвига, соответствующего началу пристенного скольжения, и измерения скорости скольжения при более высоких значениях напряжения сдвига. Такую информацию, согласно Лаптону и Реджестеру [7], можно получить из кривых зависимости величины $Q/\pi a^3$ от $1/a$, где Q — объемная скорость течения через мундштук, a — радиус капилляра. При отсутствии проскальзывания отношение $Q/\pi a^3$ не зависит от a.

Используя вискозиметр типа конус—плоскость, можно оценить эффекты внутренней смазки и высокотемпературной пластификации, наблюдая изменение нормальных напряжений и вязкости. Точная оценка действия внешней смазки может оказаться затруднительной. Дело в том, что пристенное скольжение — это прежде всего явление, протекающее при высоких скоростях сдвига. Однако выпускаемая в настоящее время аппаратура этого типа, например реогониометр Вайссенберга, не приспособлена для измерений в требуемом интервале скоростей сдвига. С помощью миниатюрных смесителей закрытого типа можно измерить скорость сольватации внутренних смазок, регистрируя время гомогенизации расплавленной смеси. Менее достоверные результаты этот способ дает при исследовании внешней смазки. Кроме того, внешняя смазка и процесс сольватации и плавления могут налагаться друг на друга. Поэтому для интерпретации результатов в этом случае необходимы большая осторожность и опыт.

2.6. ТИКСОТРОПНЫЕ АГЕНТЫ (АНТИКОАГУЛИРУЮЩИЕ ДОБАВКИ)

При переработке очень текучих полимерных систем, например паст, жидких смол, маловязких расплавов и т. п. часто требуется, чтобы поведение системы было псевдопластичным или тиксотропным.

Введение нерастворимых добавок с очень большой удельной поверхностью (около 200 м²/г), обычно именуемых тиксотропными агентами (антикоагулирующими добавками), приводит к образованию внутри текучей матрицы непрерывной сетки, препятствующей броуновскому движению молекул или любых других микроскопиче-

ских частиц. Препятствия броуновскому движению возникают под влиянием сил адсорбции, действующих на значительной поверхности раздела. Наиболее эффективными являются системы, в которых возможно образование водородных связей между поверхностью тиксотропного агента и текучей полимерной матрицей.

При увеличении времени действия сдвиговых усилий структура сетки может быть разрушена путем преодоления адсорбционных сил вблизи поверхности раздела. Таким образом может быть снижена эффективная вязкость (тиксотропный эффект). Аналогичный эффект может быть получен при увеличении скорости сдвига (псевдопластический эффект).

В обоих случаях, после прекращения действия сдвиговых сил, упорядоченная структура матрицы у поверхности раздела может быть восстановлена под влиянием молекулярного движения. Чтобы не препятствовать разрушению структуры матрицы у поверхности раздела, следует избегать химических реакций между добавкой и полимером. Это особенно важно для термореактивных смол, когда тиксотропный агент заключает в оболочку или подвергают его поверхность химической модификации. Примером такой модификации является нейтрализация основных гидроксильных групп на поверхности хризотильных асбестовых волокон [8], применяемых в качестве тиксотропного агента для ненасыщенных поли-

Таблица 2.5. **Выпускаемые промышленностью тиксотропные (антикоагулирующие) агенты**

Агент	Для каких материалов рекомендуется	Примечание
Коллоидный асбест	Гидрофильные системы — полиамиды, полиэфиры и др.	Различные хризотилы с диаметром волокна около 300 Å
Оксид магния	Полиэфирные смолы	—
Бентонитовые глины	Полиэфирные смолы, пасты ПВХ	Пластиноподобные структуры размерами около 1 мкм×30 Å
Тонкоизмельченный кремнезем	Полиэфирные смолы, пасты ПВХ	Размеры частиц 0,002—0,07 мкм, удельная поверхность 200—400 м²/г

эфирных смол. Данная модификация предотвращает реакцию между концевыми кислотными группами полиэфирной смолы и гидроксильными группами на поверхности асбеста. Химическое сродство между тиксотропным агентом и жидкой полимерной матрицей иногда, наоборот, повышают с целью получения более стабильной структуры сетки. Например, некоторые бентонитовые глины, с алюмосиликатом натрия, делаются более эффективными в качестве тиксотропных добавок к органическим полимерам после того, как часть катионов на поверхности заменяют алкиламинами или ониевыми соединениями [9].

Типичные тиксотропные агенты приведены в табл. 2.5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Encyclopaedia of Polymer Science and Technology. V. 12. Interscience, 1970, p. 744—747.
2. *Chevassus F., Brantelles R.* de. The Stabilisation of Polyvinyl Chloride. Edward Arnold, 1963.
3. *Schnurman R.* Friction and Wear, "Wear", 1962, v. 5, p. 1.
4. *Bowden F. P., Tabor D.* The Friction and Lubrication of Solids. Oxford University Press, 1950.
5. *Akhmato A. S.* Molecular Physics of Boundary Friction. Israel Program for Scientific Translations, 1966, p. 285.
6. *Illman G.* SPE Journal, June, 1967, v. 23, № 6, p. 72.
7. *Lupton J. M., Regester J. W.* Polymer Sci. a. Eng., 1965, October.
8. *Gump J. A.* Modern Plastics Encyclopaedia. McGraw—Hill, 1968, p. 427.
9. Пат. США 2531427.
10. Под ред. М. Б. Неймана. Старение и стабилизация полимеров. М., «Наука», 1964, с. 30.

Глава 3

ДОБАВКИ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Механические свойства пластмасс зависят от целого ряда взаимодействующих друг с другом структурных факторов, таких как молекулярная масса, разветвленность полимерных цепей, гибкость макромолекул, межмолекулярные силы, строение кристаллов, кристалличность и степень упорядоченности цепей.

3.1. ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛАСТМАСС

Пластмассы не являются идеальными телами ни в твердом, ни в расплавленном состоянии. В отношении деформационных свойств пластмассы (в особенности термопласты) могут рассматриваться как материалы, в которых сочетаются два идеальных состояния упругого твердого тела и ньютоновской жидкости. Именно по этой причине пластмассы часто относят к упруговязким или вязкоупругим телам.

Вязкоупругие свойства пластмасс можно проиллюстрировать при помощи модели, которая состоит из пружин, представляющих упругую или гуковскую компоненту, и поршней, характеризующих вязкую или ньютоновскую компоненту деформации (рис. 3.1). Деформация такой модели под действием постоянного напряжения σ может быть выражена уравнением

$$\varepsilon_t = \frac{\sigma}{E_0} + \sigma\Psi_t + \frac{\sigma t}{\eta_0} \qquad (3.1)$$

а податливость ($I = \varepsilon/\sigma$) соответственно уравнением

$$I_t = I_0 + \Psi_t + \frac{t}{\eta_0} \qquad (3.2)$$

где E — модуль упругости, значение которого зависит от сил взаимодействия между молекулярными цепями; η_0 — ньютоновская вязкость, зависящая от молекулярной массы, степени разветвленности

и гибкости цепей; Ψ_t — «функция ползучести», связанная с деформацией параллельно соединенных между собой промежуточных пружины и поршня (элемент Фойгта).

Зависимость Ψ_t от молекулярных параметров E_v и λ выражается уравнением

$$\Psi_t = \frac{1}{E_v}\left(1 - e^{-t/\lambda}\right) \qquad (3.3)$$

Параметр E_v связан с энергией внутреннего вращения и полярностью групп в молекулярных цепях, а λ — главным образом с гибкостью цепей и наличием свобод-

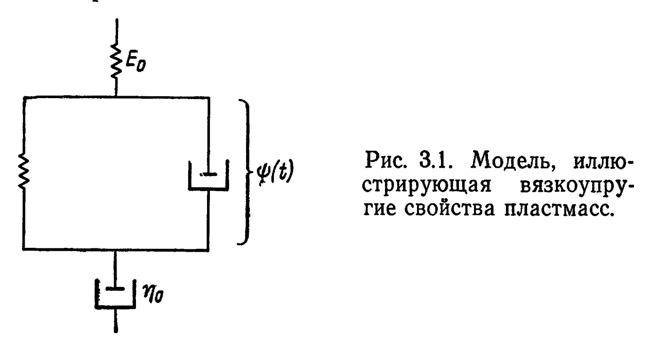


Рис. 3.1. Модель, иллюстрирующая вязкоупругие свойства пластмасс.

ного пространства вокруг сегментов молекулярных цепей. Параметр λ обычно называют «временем запаздывания» *, а t обозначает время, в течение которого осуществляется деформация.

Модель, изображенную на рис. 3.1, можно использовать для описания поведения термопластов в широком интервале температур. При очень низких температурах доминирующую роль в поведении пластмасс играют межмолекулярные силы. Если время деформирования также очень мало, то в этом случае величиной e—t/λ можно пренебречь и поведение пластмассы, находящейся в стеклообразном состоянии, становится аналогичным поведению упругого материала. Другими словами, при очень низких температурах внутренняя энергия системы оказывается недостаточной для вращения цепей. Поэтому деформации малы и осуществляются за счет малых

* Величину λ называют также «спектром запаздывания», подчеркивая, что это функция, представляющая очень большое число различных значений, разбросанных вокруг некоторого среднего значения.

упругих изменений валентных углов и очень малых смещений атомов или групп, входящих в полимерные цепи (рис. 3.2).

При очень высоких температурах, если предположить, что полимер в этих условиях не подвергается термической деструкции, молекулы обладают высоким уровнем

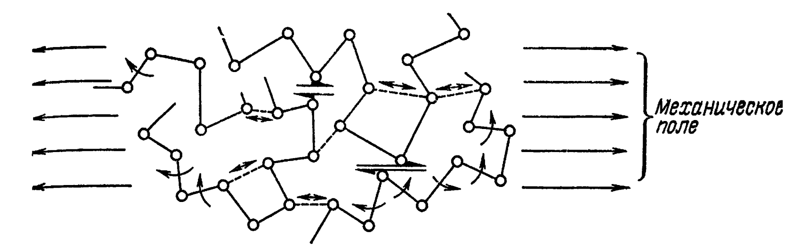


Рис. 3.2. Деформация валентных углов и смещение атомов или групп в полимере под действием механического поля при низких температурах.

внутренней энергии и могут совершать броуновские движения. После приложения напряжений молекулярные цепи мгновенно раскручиваются и скручиваются *, причем поглощенная энергия превращается в кинетическую энергию вязкого течения. Механическое поведение в этих условиях приближается к поведению ньютоновской жидкости и определяется прежде всего величиной η_0 [вкладом длины цепей, их разветвленности и гибкости, т. е. первым и вторым членами уравнения (3.2) можно пренебречь].

В некоторой промежуточной области температур могут создаться условия, при которых поведение системы будет определяться величиной энергии вращения связей, полярностью, гибкостью цепей. В этих условиях деформация системы схожа с деформацией каучука, и поэтому состояние полимера принято называть каучукоподоб-

* Автор, видимо, имеет в виду, что цепи скручиваются после снятия нагрузки. В порядке уточнения необходимо отметить, что описываемое вязкотекучее состояние полимера характеризуется не только изменением формы макромолекул, но и перемещением их центров тяжести. Поэтому при прекращении действия механического поля форма и положение макромолекул полностью не восстанавливаются и деформация полимера в этом состоянии носит в значительной мере пластичный, необратимый характер. — *Прим. перев.*

ным, или высокоэластическим. Деформация осуществляется путем раскручивания цепей, а использованная энергия накапливается в соответствии с возросшим значением энтропии ($\Delta U_{накопл} \approx T\Delta S$). Накопленная внутренняя энергия может оказаться недостаточной для

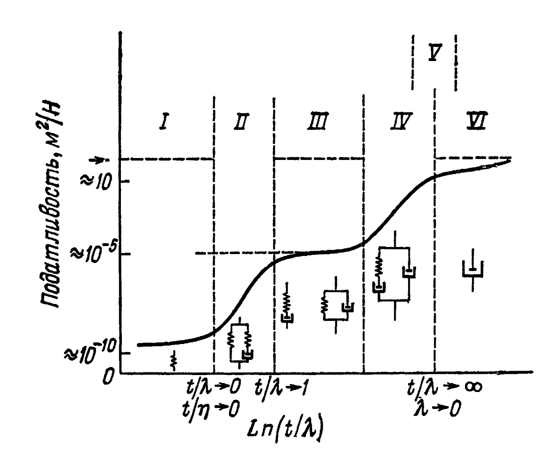


Рис. 3.3. Зависимость деформируемости термопластов от соотношения времени приложения нагрузки и времени запаздывания:

I — стеклообразное состояние; *II* — переход из стеклообразного в высокоэластическое; *III* — высокоэластическое состояние; *IV* — переход из высокоэластического в вязкотекучее; *V* — область плавления; *VI* — вязкотекучее состояние

обеспечения быстрого скручивания цепей после снятия нагрузки. По этой же причине, если время приложения нагрузки относительно мало, вязкое течение, как результат рассеяния накопленной энергии, не будет реализовано.

На рис. 3.3 представлена диаграмма, выражающая зависимость деформируемости термопластов от отношения t/λ, где λ уменьшается с повышением температуры в результате увеличения подвижности молекулярных цепей.

На практике ньютоновское или вязкотекучее состояние (по крайней мере у термопластов) редко реализуется. Возможная деструкция полимера не позволяет вести его переработку при очень высоких температурах, а по экономическим соображениям полимеры редко перера-

батываются при низких скоростях сдвига. Что касается переходных состояний полимеров, то они могут покрывать широкие интервалы температур. Поведение пластмасс в переходных областях имеет поэтому важное практическое значение.

Состояния полимера в областях перехода стекло/каучук и каучук/расплав могут рассматриваться, как гибрид стеклообразного и высокоэластического состоя-

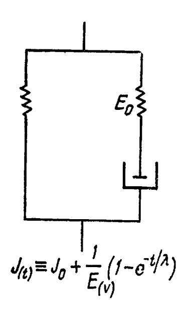


Рис. 3.4. Модель стандартного линейного тела, характеризующая переход из стеклообразного в вязкотекучее состояние.

η_0

$J_{(t)} \equiv t/\eta_0 + J_0(1-e^{t/\lambda})$

Рис. 3.5. Модель Джеффри, характеризующая переход из высокоэластического в вязкотекучее состояние.

ния в первом случае, высокоэластического и вязкотекучего — во втором. Поведение полимера в областях перехода может быть описано моделями, представленными на рис. 3.4 и 3.5.

Модель «стандартного линейного тела» описывает случай накопления энергии в результате действия приложенных внешних напряжений и восстановления деформации при снятии напряжений. В модели Джеффри часть энергии рассеивается в процессе вязкого течения и поэтому деформация восстанавливается лишь частично.

Для кристаллических термопластов характерно несколько более сложное поведение, чем указано выше. Переходные состояния в этом случае могут покрывать очень широкие интервалы температур. Часто наблюдаются дополнительные переходы, отражающие сегментальные движения в аморфной фазе при низких темпе-

ратурах и в кристаллической — при более высоких температурах.

Реактопласты часто обладают значительно меньшими молекулярными массами, чем термопласты. В таких полимерах не реализуются ни быстрая ориентация, ни быстрое скручивание цепей. Поэтому они могут существовать только в стеклообразном и вязкотекучем состояниях, а высокоэластическое состояние отсутствует. В случае несколько бо́льших молекулярных масс (некоторые эпоксидные смолы) переход из стеклообразного в вязкотекучее состояние обычно реализуется в широком интервале температур.

Реактопласты, обладающие высокой степенью поперечного сшивания, могут существовать лишь в стеклообразном состоянии и в переходном состоянии от стеклообразного к высокоэластическому.

3.2. СОПРОТИВЛЕНИЕ ПЛАСТМАСС РАЗРУШЕНИЮ

Разрушение пластмасс часто описывается в терминах разрушающего напряжения (прочность) и энергии разрушения.

Деформационные характеристики (модуль упругости и податливость), прочность и энергия разрушения могут быть получены из кривых нагрузка — деформация, снимаемых вплоть до разрушения образца (рис. 3.6).

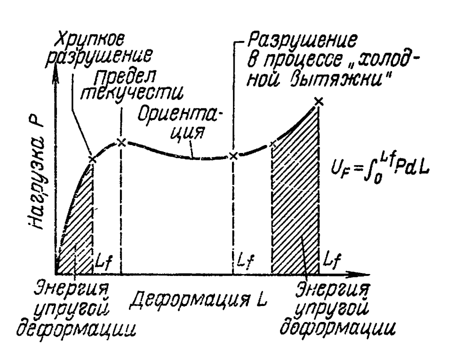


Рис. 3.6. Типичная кривая нагрузка — деформация для термопластов в области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние.

Согласно Гриффиту, для образования поверхностей разрушения подведенная извне энергия должна достигать значения поверхностной энергии материала:

$$U_F \geqslant 2\gamma \tag{3.4}$$

где γ — поверхностная энергия, а коэффициент 2 указывает на образование при разрушении двух новых поверхностей.

Если в результате молекулярной ориентации некоторое количество энергии (U_D) поглощается до разрушения или если поглощенная энергия рассеивается в процессе разрушения, то условия разрушения могут быть описаны соотношением

$$U_F = 2\gamma + U_D \tag{3.5}$$

Энергия может рассеиваться в виде тепла и звука. Энергия, поглощаемая в процессе молекулярной ориентации, ответственна за то, что для разрушения многих пластмасс, находящихся в переходном состоянии из стеклообразного в высокоэластическое или же в высокоэластическом состоянии, необходима затрата значительной работы (рис. 3.6).

Термин «энергия упругой деформации», используемый на рис. 3.6, обозначает накопленную в материале энергию деформации связей без разрушения. Возможно, что эта энергия освобождается в виде поверхностной энергии в процессе развития трещин при разрушении.

Термин «энергия пластической деформации» обозначает ту энергию, которая остается накопленной в материале после разрушения в виде внутренней и свободной энергии (в данном случае «ориентационной энергии»).

Все сказанное выше относительно процесса разрушения можно обобщить следующими положениями.

1. Энергия накапливается через деформацию химических связей и через молекулярную ориентацию. Процесс разрушения начинается с образования нестабильных трещин, возникающих в результате преодоления межмолекулярных сил в наиболее слабых доменах в объеме материала (например, в областях со сравнительно малыми молекулярными массами) или же в граничных областях с наивысшим уровнем накопленной энергии деформации связей (например, в областях со сравнительно высокой степенью поперечного сшивания — в реактопластах).

2. В тех случаях, когда «эффективная трещина» уже существует в материале (например, в результате присутствия микроскопических включений, слабо связанных с матрицей) или после того как трещина образовалась вновь, разрушение реализуется, если энергия, накопленная в вершине трещины, превосходит поверхностную энергию материала, окружающего трещину, вместе с энергией, поглощенной материалом при дальнейшей молекулярной ориентации (образование микротрещин и т. п.), см. рис. 3.33.

Катастрофическое разрушение напряженного материала может быть предотвращено, если трещина будет распространяться в нескольких направлениях или если можно способствовать образованию множества тонких коротких трещинок. Другими словами, при образовании вокруг растущей трещины поверхности значительной площади, накопленная упругая энергия может быть освобождена до того, как трещина распространится через все поперечное сечение образца. Если, кроме того, возникает молекулярная ориентация, даже локализованно, например в областях образования микротрещин в хрупких термопластах, то при этом поглощается значительное количество энергии, и энергия деформации связей может оказаться ниже критического уровня.

Количественная теория прочности пластмасс в настоящее время еще обсуждается [1, 2]. Критерий разрушения Гриффита подвергается некоторой критике в частности на том основании, что поверхностную энергию твердых тел, в особенности полимеров, практически невозможно измерить однозначно. Кроме того, термин «поверхностная энергия» для полимеров имеет иной смысл, чем для низкомолекулярных материалов, в которых разрушение связано лишь с отделением молекул друг от друга и с преодолением сил межмолекулярного взаимодействия. Предпринимались также попытки связать прочность с таким термодинамическим параметром, как «плотность когезионной энергии» [3]. В термопластах разрушение охватывает как отделение молекул друг от друга, так и разрыв внутримолекулярных (химических) связей. В сильно зашитых системах (реактопласты) разрушение происходит только через разрыв химических связей.

Характер деформации термопластов может быть

представлен шестью типами кривых нагрузка — деформация, охватывающих стеклообразное и высокоэластическое состояние (рис. 3.7).

Изменение деформационных и прочностных свойств и, соответственно, типа кривой нагрузка — деформация

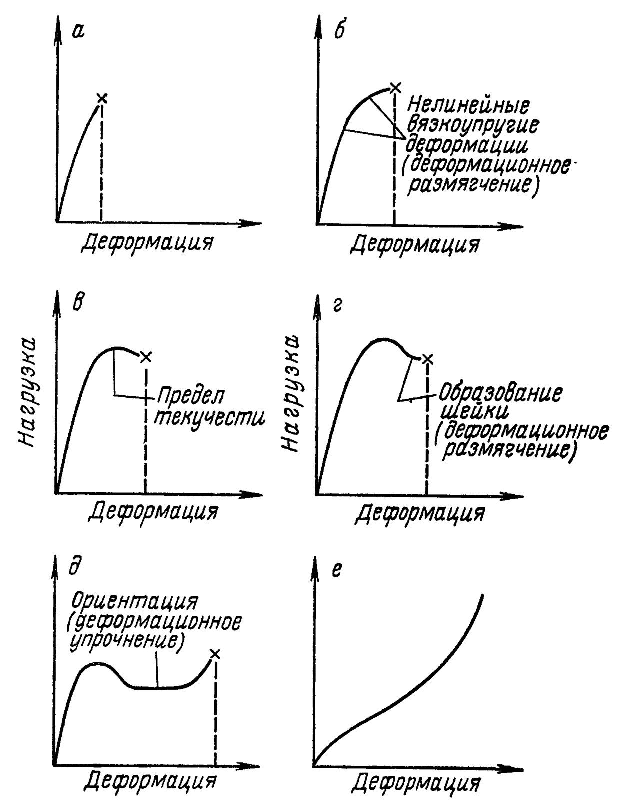


Рис. 3.7. Кривые нагрузка — деформация для различных термопластов (энергия разрушения быстро возрастает по мере увеличения деформации):

а — хрупкий полимер; *б* — слегка хрупкий; *в* — слегка сшитый; *г* — вязкий; *д* — очень вязкий; *е* — высокопластичный.

связано с изменением соотношения между временем запаздывания λ (или релаксации) и временем *t* (или скоростью) приложения нагрузки. Снижение температуры является причиной увеличения λ и поэтому приводит

к изменению типа кривых или их сдвигу в направлении стеклообразного состояния. Повышение температуры, наоборот, вызывает изменение свойств по направлению к высокоэластическому состоянию (рис. 3.8).

Деформационные свойства реактопластов мало изменяются с температурой (кривые *а*, *б* и *в* на рис. 3.7).

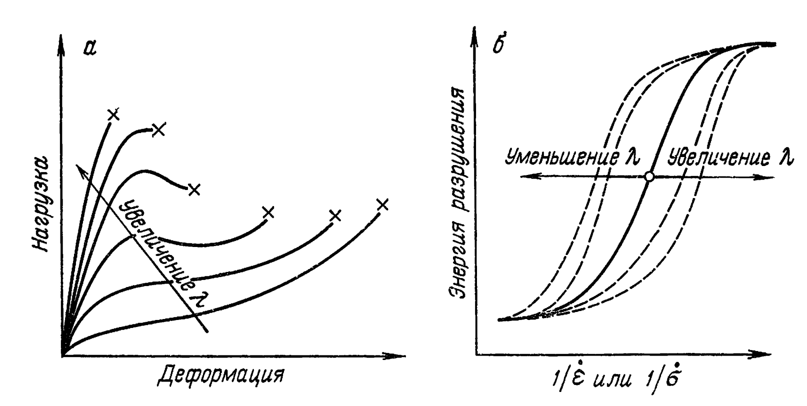


Рис. 3.8. Зависимость деформационных и прочностных свойств термопластов от температуры и времени (скорости) приложения нагрузки.

Значительные энергии, реализуемые при деформировании термопластов, можно отнести, по крайней мере для аморфных материалов, за счет накопления энергии в процессе молекулярной ориентации (кривые *д* и *е* на рис. 3.7 и рис. 3.8 *б*).

3.3. ПРИНЦИПЫ МОДИФИКАЦИИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ ПОМОЩИ ДОБАВОК

Основные параметры, характеризующие полимер, E_v и λ, изменяются при введении растворимых добавок, так как при этом изменяется «окружение» полимерных молекул. Такие добавки приводят также к смещению переходных состояний вдоль оси времени (скорости) приложения нагрузки (рис. 3.9 и 3.10).

В гл. 1 сообщалось о трех основных типах смесей добавки и полимера.

1. К первому типу относятся смеси, в которых полимер и добавка совместимы друг с другом. Химические

группы в полимерных цепях оказываются в окружении молекул добавки. В этом случае происходит смещение областей перехода вдоль оси времени на величину, зависящую от влияния, которое оказывает смещение на каждый из упомянутых характеристических параметров. Если смещение оказывает наибольшее воздействие на межмолекулярные силы, то существенно сдвигается область перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Если же смещение влияет прежде всего

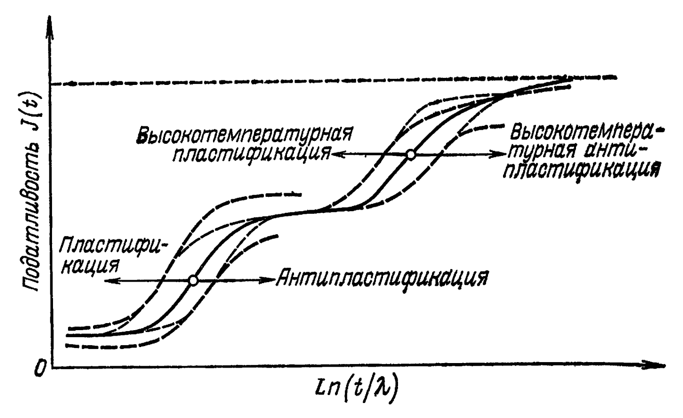


Рис. 3.9. Влияние добавок на деформационные свойства.

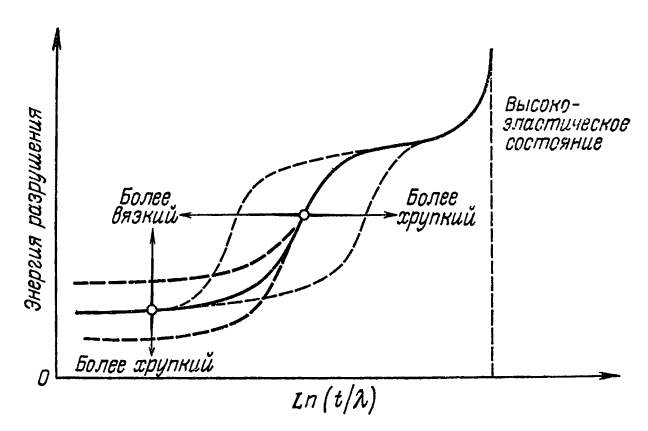


Рис. 3.10. Влияние добавок на прочностные свойства пластмасс в стеклообразном состоянии и в области перехода в высокоэластическое состояние.

на характер вращения молекулярных цепей, то преимущественно смещается область перехода из высокоэластического в вязкотекучее состояние.

«Обычная» пластификация связана со сдвигом области стеклования в сторону стеклообразного состояния. Это означает, что в присутствии таких пластификаторов стеклование будет происходить при более низких температурах.

«Высокотемпературная» пластификация относится к случаю, когда добавка приводит к смещению области перехода в вязкотекучее состояние в направлении высокоэластического состояния. Следует отметить, что указанные эффекты трудно полностью отделить друг от друга и в действительности сдвиг наблюдается одновременно для переходов как в низкотемпературной, так и высокотемпературной областях.

Явление «антипластификации» проявляется как смещение области стеклования в сторону повышенных температур (см. ниже)*. Высокотемпературная антипластификация, сопровождающаяся смещением к более высоким температурам переходного состояния из высокоэластического в вязкотекучее состояние, реализуется в тех случаях, когда добавка сама является полимером. При этом добавка должна иметь схожую с основным полимером структуру, но обладать большей молекулярной массой, а возможно и большей разветвленностью макромолекул. В этих условиях возникают зацепления между макромолекулами, что ограничивает их вращение.

2. В тех случаях, когда полимер и добавка несовместимы друг с другом, фактически имеются две раздельные фазы. Такая система обычно называется композиционным материалом.

---

* Понятие антипластификации трактуется автором необоснованно широко. В действительности антипластификатор снижает T_c (в этом его сходство с пластификатором), но повышает (в отличие от пластификатора) модуль упругости и прочность. Эта «аномалия» наблюдается до определенных концентраций добавки. Такие представления являются общепринятыми в литературе (см. также работу Джексона и Колдуэлла [13], в которой впервые введено понятие антипластификации). Следует отметить, что действие добавки зависит от физического состояния композиции. Одно и то же вещество может вести себя как пластификатор, если композиция находится в высокоэластическом состоянии, и как антипластификатор, если — в стеклообразном (см. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров Москва, «Химия», 1973). — *Прим. перев.*

Важное практическое значение в настоящее время имеют в основном композиционные материалы, содержащие минеральный наполнитель или другие твердые частицы. Характерно, что переходные явления в обычном

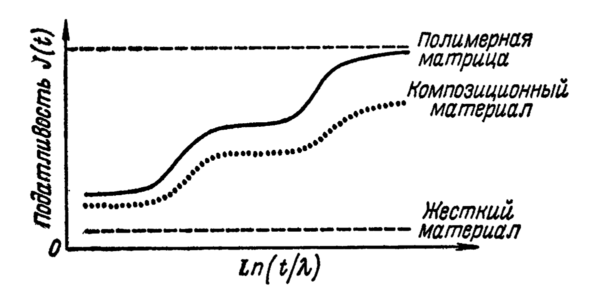


Рис. 3.11. Деформационные свойства композиционных пластмасс.

интервале температур, охватывающем переработку и применение пластмассы, не оказывают никакого влияния на такого рода наполнители.

Эти наполнители обычно более жестки, чем полимерная матрица. В результате деформационные свойства композиционного материала находятся в границах между арифметической средней и гармонической средней, подсчитанными для индивидуальных свойств двух фаз.

Температурные переходы, наблюдаемые в композиционной пластмассе, довольно близки к переходам для чистого полимера. Что касается функции деформации, то во всем интервале температур или времен она для

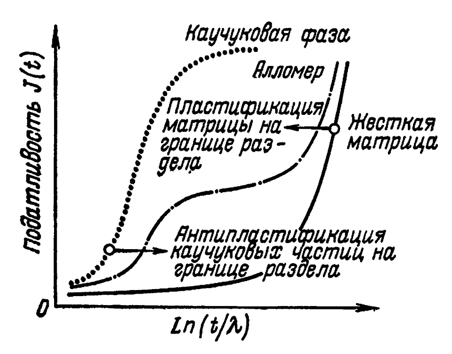


Рис. 3.12. Деформационные свойства алломеров.

композиционного материала принимает более низкие значения (рис. 3.11).

3. При частичном совмещении добавки и полимера также возникают две фазы. Эффекты пластификации и антипластификации в этих случаях все же возможны на границе раздела фаз. Подобные системы, называемые полимерными смесями или «алломерами», приобретают все большее значение в промышленности благодаря их обычно высокой ударной вязкости. Чаще всего обе фазы являются полимерами и поэтому смесь может обнаруживать переходы, относящиеся к обеим фазам (рис. 3.12).

3.4. ВНЕШНЯЯ ПЛАСТИФИКАЦИЯ

Выше отмечалось, что основная роль внешних пластификаторов сводится к смещению переходных состояний в область более низких температур. При этом рассматривали два идеальных типа пластификации.

Пластификация первого типа («высокотемпературная» пластификация) обусловливает сдвиг перехода из высокоэластического в вязкотекучее состояние в область более низких температур. Пластификаторами этого типа служат добавки, улучшающие условия переработки, и внутренние смазки. Облегчение переработки — единственное назначение этих добавок. Они не должны влиять на деформационные свойства полимера в температурном интервале его эксплуатации.

Пластификация второго типа вызывает смещение к пониженным температурам перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние. По сравнению с исходным полимером жесткость (модуль упругости) пластифицированной композиции может быть меньше на несколько десятичных порядков, и она может эксплуатироваться при более низких температурах.

3.4.1. Феноменологические и механические аспекты пластификации

Деформационные свойства пластифицированной полимерной системы характеризуются усредненным спектром времен запаздывания, или релаксации, зависящих от взаимодействия между молекулами пластификатора и

полимера. Необходимо, чтобы времена релаксации для пластификатора были существенно меньше, чем для полимера. Отсюда следует, что пластификатор должен находиться преимущественно в жидком состоянии или, по крайней мере, обладать значительно меньшей чем полимер молекулярной массой.

Кристаллизующиеся полимеры обычно трудно поддаются пластификации, за исключением тех случаев, когда структуры пластификатора и полимера близки друг к другу настолько, что способны к совместной кристаллизации. Практически большинство пластификаторов, выпускаемых промышленностью, последнему требованию не удовлетворяет. При попытках использовать такие пластификаторы с кристаллическими полимерами происходит расслоение фаз и выделение пластификатора из системы.

Если кристаллический полимер содержит домены аморфного вещества достаточно больших размеров, то вполне возможна эффективная пластификация этих доменов и соответствующий сдвиг области стеклования. Заметная пластификация реализуется лишь для немногих кристаллизующихся полимеров из числа выпускаемых промышленностью. Это — полиамиды, поливиниловый спирт и полихлортрифторэтилен. В остальные кристаллизующиеся полимеры можно вводить лишь очень незначительные количества пластификатора, при превышении которых они «отвергаются» полимером по причинам, указанным выше.

Основным условием того, чтобы действие пластификатора осуществлялось на молекулярном уровне, является взаимная растворимость полимера и пластификатора. Это означает, что параметры растворимости (δ_1 и δ_2) полимера и пластификатора должны иметь как можно более близкие значения. Соответственно, параметры полярности и поляризуемости должны быть хорошо сбалансированы.

Как уже отмечалось, основные положения термодинамики растворов приложимы для изучения систем полимер — пластификатор. Однако не всегда можно получить «истинные» растворы с обычными пластификаторами [1]. Вместо них в системе, по-видимому, устанавливается динамическое равновесие между молекулярными агрегатами пластификатора и сольватированным поли-

мером. Эта гипотеза подтверждается некоторыми аномалиями, которые наблюдаются для пластифицированных композиций поливинилхлорида как при низких, так и высоких степенях пластификации. А именно, при низких концентрациях пластификатора происходит инверсия механических свойств, а при высоких появляются два пика диэлектрических потерь [5], что как будто бы указывает на существование двух фаз.

Из всего изложенного следует, что в настоящее время научная интерпретация явления пластификации возможна лишь в качественном виде. Баланс между полярными (поляризуемыми) и неполярными компонентами пластификатора, с одной стороны, и соответствующими компонентами полимера, с другой стороны, определяет их взаимную растворимость. Сравнительные релаксационные характеристики полимера и пластификатора, в свою очередь, определяют величину смещения температуры стеклования, а следовательно, пластифицирующее действие пластификатора. Следует иметь в виду, что на релаксационные свойства композиции может оказать влияние поляризация, и поэтому совместимость и пластифицирующее действие пластификатора целесообразно рассматривать совместно.

3.4.2. Совместимость и пластифицирующее действие пластификаторов. Их оценка

Межмолекулярное взаимодействие полярных, неполярных и поляризующихся молекул полимера может обусловливаться соответственно дисперсионными, дипольными и индукционными силами. Именно эти силы определяют параметры растворимости. Совместимость реализуется в том случае, когда существует одинаковый баланс указанных сил в мономерных единицах полимера и молекулах пластификатора. Именно по этой причине большинство полимеров растворяется в мономерах, из которых они получены, и в соответствующих теломерах.

Пластификаторы, полностью совместимые с полимером, называются «первичными». Следует, однако, заметить, что такие пластификаторы практически трудно получить (см. раздел 3.4.3). Более того, обычно не требуется вводить очень большие количества пластификатора в полимер, так как при этом получаются чересчур

мягкие, пастообразные материалы. В связи с этим к категории «первичных» обычно относят пластификаторы, совмещающиеся с полимером в отношении не менее 1 : 1.

Пластификаторы, проявляющие существенно более низкую совместимость с полимером, а именно 1 : 3, называются «вторичными» пластификаторами. Если требуется получить рецептуры, содержащие значительные количества пластификатора, обычно вторичные пластификаторы применяют в смеси с первичными.

Наконец, существуют добавки, очень ограниченно совмещающиеся с полимером (1 : 20). Если при этом они намного лучше совмещаются с первичными или вторичными пластификаторами, то их все же можно использовать для пластификации в качестве «разбавителей» пластификаторов.

Разбавители пластификаторов вводят в пластифицированные рецептуры в специальных целях, например для повышения огнестойкости, улучшения антистатических свойств и др. Само собой разумеется, что данная выше классификация пластификаторов имеет в виду всегда определенный полимер. Другими словами, вполне возможно, что одна и та же добавка является первичным пластификатором для одного полимера и лишь разбавителем пластификатора — для другого.

Для ряда полимеров — полиамидов, ацетата целлюлозы, поливинилхлорида, полистирола, полиэтилена — первичными пластификаторами соответственно служат: N-этил-*о*, *п*-толуолсульфонамид, трикрезилфосфат, диоктилфталат, гидрированные трифенилы, углеводородные воски.

Если перечисленные пластификаторы переписать в обратном порядке, то окажется, что они несовместимы с соответствующими полимерами и могут использоваться только как разбавители.

Роль баланса между полярными, поляризующимися и неполярными компонентами в молекулах пластификатора можно проиллюстрировать на примере поливинилхлорида (табл. 3.1). Баланс в этом случае достигается за счет определенного соотношения между сложноэфирными (полярными) группами, бензольными (поляризуемыми) и метиленовыми (неполярными) группами [6].

Пластификаторы классифицируют также по их пластифицирующему действию. Практически о пластифици-

Таблица 3.1. **Полярные, поляризуемые и неполярные группы в пластификаторах для ПВХ**

Эфирные группы	Бензольные группы	Метиленовые группы	Пластификатор	Тип пластификатора
+	+		Трикрезилфосфат (ТКФ)	Первичный
+		+	Диоктиладипинат (ДОА)	Вторичный
+	+	+	Диоктилфталат (ДОФ)	Первичный
	+		Бензилнафталин	Разбавитель
	+	+	Трифенилэтан	Разбавитель
		+	Октадекан	Непригоден в качестве пластификатора

рующем действии судят по результатам низкотемпературных стандартных испытаний на хрупкость при изгибе [7], жесткость при кручении [8] и измерений модуля в широком интервале температур.

В Англии за характеристику пластифицирующего действия пластификаторов для поливинилхлорида принимают концентрацию пластификатора, требуемую для снижения низкотемпературного модуля упругости до заданного значения. В других странах Европы пластифицирующее действие выражают по отношению к некоторому стандартному пластификатору (например, диоктилфталату для пластифицированных рецептур поливинилхлорида). При этом определяется температура, при которой под действием момента силы величиной $5{,}7 \times 10^{-2}$ Нм стандартный образец прямоугольного сечения закручивается на угол 90°. Эта характеристика известна как температура $T_з$. Пластифицирующая способность выражается в виде отношения величин $T_з$ для оцениваемого пластификатора и диоктилфталата, при одинаковых концентрациях в полимере.

Более правильно пластифицирующее действие определять по снижению температур стеклования, измеренных, например, при помощи динамических методов [9]. В этом случае также можно один из пластификаторов, например диоктилфталат, принимать в качестве стандартного. В таком случае пластифицирующее действие

выражают в виде отношения величин снижения температуры стеклования (ΔT_c) для данного и стандартного пластификаторов (рис. 3.13).

Внешние пластификаторы подразделяются еще на пластификаторы «общего назначения» и «низкотемпературные», в зависимости от того, как сильно снижается температура стеклования исходного полимера.

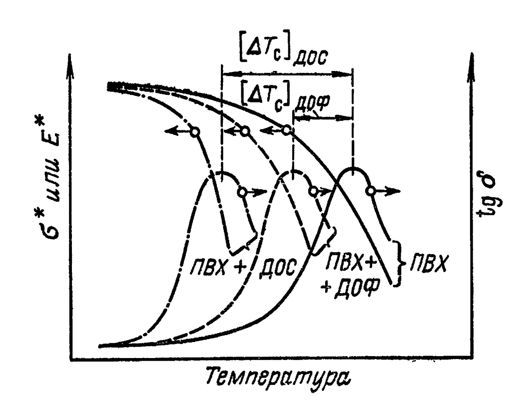


Рис. 3.13. Относительное пластифицирующее действие диоктилсебацината (ДОС) и диоктилфталата (ДОФ) в пластифицированных композициях на основе поливинилхлорида. Относительное пластифицирующее действие= $\dfrac{(\Delta T_c/C)_{\text{дос}}}{(\Delta T_c/C)_{\text{доф}}}$ (C — концентрация пластификатора).

Для поливинилхлорида, поскольку стандартным является пластификатор общего назначения, пластифицирующее действие низкотемпературных пластификаторов (определяемое, как указано на рис. 3.13) окажется больше 1.

Обычно одного параметра, такого как ΔT_c, недостаточно для характеристики пластифицирующего действия, поскольку при этом не учитывается изменение свойств ниже T_c. Это особенно важно для низкотемпературных пластификаторов (например, диоктилсебацинат для поливинилхлорида), которые скорее действуют на межмолекулярные силы (по механизму экранирования диполей), чем на гибкость цепей. Поэтому в данном случае

представляется лучшей альтернативой отношение модулей для полимера и пластифицированной композиции, определенных в широком интервале температур.

3.4.3. Классификация пластификаторов по способности к сольватации и миграции

В основу классификаций, приведеных выше, были положены функциональные признаки. В соответствии с этим выбор пластификатора того или иного типа или комбинации пластификаторов определяется требованиями совместимости и оптимальной степени пластификации, зависящей от пластифицирующего действия пластификатора.

Однако на практике к пластификаторам предъявляются дополнительные требования: они должны образовывать сольваты на стадии смешения с полимером, причем это должно быть экономически выгодно, и не должны выделяться из пластифицированной композиции в процессе ее эксплуатации (улетучивание, выцветание, выпотевание).

Скорости сольватации и выпотевания определяются диффузией пластификатора в полимере и поэтому они зависят от параметров растворимости (межмолекулярное взаимодействие) и, в большей мере, от молекулярной массы.

Из изложенного следует, что возможна и другая классификация, в соответствии с которой пластификаторы делятся на способные к быстрой сольватации (легкой желатинизации) и слабой миграции, с одной стороны, и к медленной сольватации (трудная желатинизация) и сильной миграции — с другой. Здесь имеется в виду, что между скоростью сольватации и миграционной способностью существует обратная зависимость просто потому, что один процесс противоположен другому.

Фриссел [10] расположил в ряд пластификаторы для поливинилхлорида с учетом температуры, при которой начинается размягчение (или желатинизация) в пластизольных рецептурах. Варьируя длину алифатических цепей и природу химических групп (эфирные, амидные и т. д.) в молекуле пластификатора, он таким образом изучал роль молекулярной массы и полярности. Выяснилось, что скорость сольватации возрастает при увеличе-

нии полярности и снижается при увеличении молекулярной массы пластификатора.

Аналогичные результаты были получены намного ранее Дулитлом [11] при изучении сольватирующего действия растворителей на нитрат целлюлозы.

Миграция пластификатора зависит, кроме того, от окружающей среды. В обычных условиях (воздушная среда) миграция пластификатора приводит к улетучива-

Таблица 3.2. **Некоторые промышленные пластификаторы для пластмасс**

Пластификатор	Полимер	Тип пластификатора
Диоктилфталат (ДОФ)	Поливинилхлорид и его сополимеры	Общего назначения, первичный
Трикрезилфосфат (ТКФ)	Поливинилхлорид и его сополимеры	Антипирен, первичный
Трикрезилфосфат (ТКФ)	Нитрат целлюлозы	Антипирен, первичный
Трикрезилфосфат (ТКФ)	Ацетат целлюлозы	Антипирен, первичный
Диоктиладипинат (ДОА)	Поливинилхлорид, ацетобутират целлюлозы	Низкотемпературный
Диоктилсебацинат (ДОС)	Поливинилхлорид, ацетобутират целлюлозы	Вторичный
Сложные полиэфиры адипиновой кислоты (мол. масса 1500—3000)	Поливинилхлорид	Немигрирующий, вторичный
Сложные полиэфиры себациновой кислоты (мол. масса 1500—3000)	Поливинилхлорид	Немигрирующий, вторичный
Хлорированные парафины (40—70% Cl, мол. масса 600—1000)	Разные полимеры	Антипирен, разбавитель пластификатора
Ди- и трифенилы (в том числе гидрированные)	Ароматические полиэфиры	Разных типов
N-этил-*о*, *п*-толуолсульфонамид	Полиамиды	Общего назначения, первичный
Сульфонамидо-формальдегидные смолы	Полиамиды	Немигрирующие, вторичные

нию (при высоких температурах), выпотеванию или выцветанию (при низких температурах). В присутствии жидкой или твердой среды миграция пластификатора в значительной мере зависит от различий в величинах параметров растворимости полимера, пластификатора и среды.

3.4.4. Промышленные пластификаторы

В табл. 3.2 приведены некоторые пластификаторы, применяемые в наиболее распространенных пластмассах. Более подробную информацию о промышленных пластификаторах можно найти в соответствующей литературе [33, 34].

3.5. АНОМАЛИИ ПЛАСТИФИКАЦИИ И АНТИПЛАСТИФИКАЦИИ

Известно [12], что при пластификации поливинилхлорида обнаруживается аномалия в области низких концентраций пластификатора. При этом критическая концентрация (т. е. концентрация, выше которой пове-

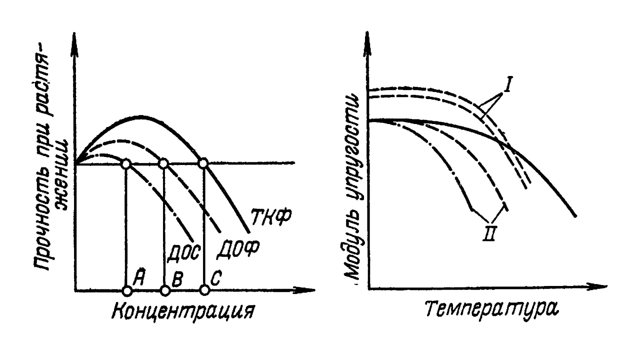


Рис. 3.14. Зависимость механических свойств ПВХ от концентрации пластификаторов [*A, B, C* — критические концентрации ДОС, ДОФ и ТКФ; *I, II*—ПВХ+пластификатор (соответственно меньше и больше критической концентрации)].

дение пластификатора носит нормальный характер) обратно пропорциональна пластифицирующему действию пластификатора (рис. 3.14).

Более поздние исследования [13] показали, что аномалия пластификации проявляется в большинстве полимеров, имеющих достаточно выраженную полярную структуру и жесткие цепи. В качестве примера можно назвать полимеры, содержащие ароматические циклы в основных цепях. Теории, выдвинутые для объяснения аномалии пластификации, не являются бесспорными. Дело в том, что большинство полимеров, в которых обнаруживается указанная аномалия, способны к кристаллизации. Можно было бы думать, что в результате увеличения подвижности полимерных цепей возникает кристаллизация, которая и является вероятной причиной эффекта антипластификации.

Однако эти материалы сохраняют прозрачность, а данные исследований методом рентгеновской дифракции [14] не дают реальной информации о существовании в таких материалах, за исключением поливинилхлорида, кристаллических доменов. Можно полагать, что антипластификация является результатом возрастания сил межмолекулярного взаимодействия и уменьшения в связи с этим свободы вращения и развертывания цепей.

Явление антипластификации еще не нашло своего применения в промышленности. Но сущность этого явления хорошо известна, более того, выяснено необходимое соотношение между структурами полимера и антипластификатора.

Представляется, что кроме полярности и жесткости молекул полимера и антипластификатора важно, чтобы молекулы добавки не создавали стерических препятствий и таким образом не снижали эффективности взаимодействия полимерных цепей. Действительно, стерические эффекты могут привести к возникновению относительно больших пустот между полимерными молекулами и ослаблению взаимодействия, что соответствовало бы обычной пластификации.

Ниже перечислены некоторые антипластификаторы для полисульфонов на основе бисфенола А и поликарбонатов:

Хлорированные трифенилы (40—60% Cl)
Полистиролгликоль (мол. масса 500)
Триэтиленгликолевый эфир гидрированной абиетиновой кислоты

3.6. УСИЛЕНИЕ ПЛАСТМАСС. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Под усилением материала обычно понимают увеличение модуля упругости и прочности при диспергировании в полимерной матрице другой фазы, более жесткой и прочной, чем основной полимер. Таким образом, в основе усиления лежит старый прием комбинирования различных систем, приводящий к «усреднению» их свойств в свободном состоянии, когда системы эти используются изолированно.

Этот прием особенно важен для композиционных пластмасс, поскольку один из компонентов (усиливающая фаза) обычно не может эксплуатироваться изолированно.

Для композиционных пластмасс следует различать два вида усиления.

1. Полимер служит для обволакивания усиливающих элементов (длинные волокна), что позволяет изготавливать изделия различных форм и структур. Полимер обычно занимает в композиции меньший объем (20—50%). Композиционный материал чаще всего вырабатывается в виде слоистого материала. При данном виде усиления (армирования) получают так называемые высоконаполненные системы.

2. Свойства пластмассы улучшаются за счет введения небольших количеств коротких волокон или дисперсных частиц: 5—25% от общего объема (так называемые малонаполненные системы). Свойства композиционного материала ближе к свойствам полимерной основы, чем к усиливающей фазе. В частности, композиционный материал перерабатывается почти также легко, как исходная пластмасса.

3.6.1. Композиционные материалы, армированные непрерывными волокнами

Однонаправленное армирование. Случай однонаправленного расположения волокон представляет собой самую простую систему и поэтому привлекает наибольшее внимание.

В настоящее время особое значение придается прогнозированию свойств композиционного материала на

основе известных свойств матрицы и армирующих элементов. При этом обычно исходят из предположения о том, что каждая составляющая композиционного материала ведет себя так же, как в изолированном состоянии. Другими словами, возможным взаимодействием компонентов пренебрегают. Существуют разные теории, в различной мере отражающие положение дел. Однако наиболее часто применяют теорию, основанную на «законе смешения». Свойства простого композиционного материала с однонаправленными волокнами, в направлениях вдоль и поперек волокон, можно описать при помощи моделей, представленных на рис. 3.15 и 3.16. Модели характеризуются соответственно параллельной и последовательной реакцией на действие силы [15].

Свойства в продольном направлении. Свойства композиционного материала с однонаправленными (непре-

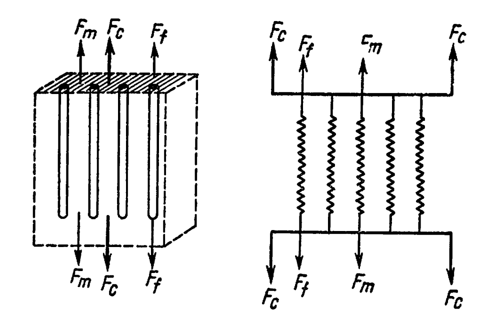


Рис. 3.15. Модель для объяснения свойств композиционного материала с однонаправленными непрерывными волокнами в продольном направлении (параллельная реакция) [15].

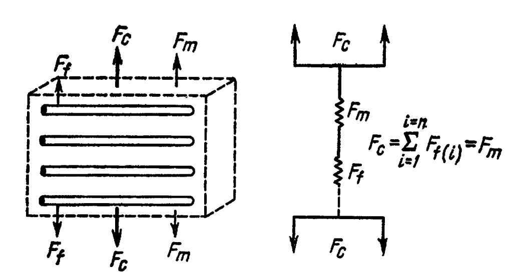


Рис. 3.16. Модель для объяснения свойств композиционного материала с однонаправленными непрерывными волокнами в поперечном направлении (последовательная реакция).

рывными) волокнами могут быть представлены моделью с гибкими и жесткими пружинами, отражающими соответственно поведение матрицы и армирующих волокон. Эта модель описывается соотношением:

$$F_c = \sum_{i=1}^{i=n} F_{f(i)} + F_m \tag{3.6}$$

где индексы c, f, m относятся соответственно к композиционному материалу, волокну и матрице; n — число волокон; F — силы.

Модель предполагает постоянство деформации по сечению композиционного материала ($\varepsilon_c = \varepsilon_f = \varepsilon_m$), упругое поведение матрицы и волокон, равенство коэффициента Пуассона для матрицы и волокон (в противном случае может произойти разъединение фаз в результате неодинаковых изменений объема).

В указанных условиях действующие силы могут быть выражены через соответствующие значения напряжения (σ) и площади поперечного сечения (A). Поскольку $F = \sigma A$, то

$$A_c\sigma_c = nA_f\sigma_f + A_m\sigma_m \tag{3.7}$$

Кроме того, объем композиционного материала (V_c) равен сумме объемов матрицы (V_m) и волокон (nV_f)

$$V_c = nV_f + V_m \tag{3.8}$$

где V_f — объем одного волокна; n — число волокон.

Выражая объемные доли волокон и матрицы в виде отношений

$$\Phi_m = \frac{V_m}{V_c}; \; \Phi_f = \frac{nV_f}{V_c} \tag{3.9}$$

получаем $$\Phi_m = 1 - \Phi_f$$

Далее, поскольку длина l — одна и та же для волокон, матрицы и композиционного материала, то после подстановки $V = lA$ в уравнение (3.7) получаем

$$\sigma_c = \Phi_f\sigma_f + (1 - \Phi_f)\,\sigma_m \tag{3.10}$$

Поделив члены уравнения (3.10) на деформацию $\varepsilon_c = \varepsilon_m = \varepsilon_f$, находим

$$E_c = \Phi_f E_f + (1 - \Phi_f)\,E_m \tag{3.11}$$

В последнем уравнении модуль композиционного материала выражается через объемную долю волокон, модуль матрицы и модуль волокон.

Свойства в поперечном направлении. Свойства композиционного материала в направлении, поперечном направлению волокон, можно представить моделью, которая состоит из пружин, расположенных последовательно по отношению друг к другу. Эта модель предполагает постоянство напряжения, т. е. $\sigma_c=\sigma_m=\sigma_f$, упругое поведение матрицы и волокон, равенство коэффициента Пуассона для матрицы и волокон.

Для такой модели характерно соотношение

$$V_c\varepsilon_c = nV_f\varepsilon_f + V_m\varepsilon_m \quad (3.12)$$

а следовательно

$$\varepsilon_c = \Phi_f\varepsilon_f + (1-\Phi_f)\,\varepsilon_m \quad (3.13)$$

Поделив последнее уравнение на величину напряжения ($\sigma_c=\sigma_m=\sigma_f$), можно получить выражение для податливости, а затем и модуля композиционного материала

$$J_c = \Phi_f J_f + (1-\Phi_f)\,J_m \quad (3.14)$$

и

$$\frac{1}{E_э} = \frac{\Phi_f}{E_f} + \frac{1-\Phi_f}{E_m} \quad (3.15)$$

или

$$E_c = \frac{E_f E_m}{\Phi_f E_m + (1-\Phi_f)\,E_f} \quad (3.16)$$

Далее исходят из предположения, что при действии напряжений энергия системы не рассеивается (расширения, скольжения по границе раздела не происходит). Энергию деформирования (потенциальная энергия, накопленная в единице объема) можно в этом случае выразить в виде алгебраической суммы энергий, накопленных соответствующими фазами

$$U_c = \Phi_f U_f + (1-\Phi_f)\,U_m \quad (3.17)$$

Поскольку $U=\frac{\sigma\varepsilon}{2}$, то для первой модели (постоянная деформация)

$$\sigma_c = \Phi_f\sigma_f + (1-\Phi_f)\sigma_m \quad (3.18)$$

а для второй модели (постоянное напряжение)

$$\varepsilon_f = \Phi_f\varepsilon_f + (1-\Phi_f)\,\varepsilon_m \quad (3.19)$$

На рис. 3.17 представлены графики зависимости модуля композиционного материала, в продольном и попе-

речном направлениях, от объемного содержания волокон.

Модельный подход может быть распространен на случаи, когда поведение полимерной матрицы носит линейно-вязкоупругий характер. При этом композиционному материалу приписывают свойства стандартного линей-

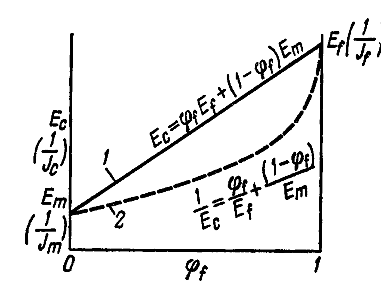


Рис. 3.17. Свойства однонаправленного композиционного материала с непрерывными волокнами в продольном (1) и поперечном (2) направлениях.

ного тела с модифицированной упругой компонентой. Последняя изменяется на некоторую величину, пропорциональную модулю, объемному содержанию и ориентации армирующих волокон. Причем имеется в виду, что зависимость свойств композиционного материала от времени полностью определяется матрицей:

$$\frac{J_m(t)}{J_c(t)} = \frac{E_c(t)}{E_m(t)} = \text{const} \tag{3.20}$$

Последнее отношение называется «фактором армирования» или «фактором повышения модуля».

В тех случаях, когда матрицей служит термореактивная смола, например полиэфирная или эпоксидная (на практике такой вариант встречается наиболее часто), поведение композиционного материала близко к упругому, вплоть до того момента, пока не начинается растрескивание в матрице и нарушается связь с волокнами. После этого свойства композиционного материала начинают зависеть от времени и определяются главным образом механизмом взаимного проскальзывания матрицы и волокна.

Термопласты обладают нелинейными вязкоупругими свойствами. Поэтому модуль упругости композиционных материалов на основе термопластов зависит не только от времени, но и от уровня деформации. Если происходит

проскальзывание на границе раздела фаз, фактор армирования снижается с увеличением времени и повышени ем деформации.

Практически оказалось, что при однонаправленном армировании самые различные механические и термические характеристики (модуль упругости, коэффициент Пуассона, теплопроводность, термическое расширение) вдоль направления волокон подчиняются простому закону смешения. Следует отметить, что рассмотренные модели дают довольно скромные результаты при оценке свойств в поперечном направлении. В этом случае целесообразно привлекать более сложные модели. Использование таких моделей привело к выводу о том, что свойства в поперечном направлении и модуль сдвига композиционного материала чувствительны к разности в значениях коэффициента Пуассона, геометрии волокна, способу упаковки волокон и, в особенности, к свойствам матрицы.

Прочность композиционных материалов невозможно предсказывать на основе закономерностей смешения. Чтобы учесть различные механизмы разрушения, эти закономерности необходимо модифицировать.

Дело в том, что прочностные свойства зависят от статистических изменений компонентов и более чувствительны к образованию микротрещин, пустот и т. д., чем свойства деформационные, например модуль упругости или податливость. Предположение о наличии полной адгезии между полимерной основой и армирующими волокнами не оправдано при рассмотрении прочностных свойств. В этом случае необходимо учитывать возможные механизмы возникновения и распространения трещин, охватывающие различные условия адгезии — в пределах между наличием полной адгезии и совершенным ее отсутствием.

Для полной адгезии, в предположении, что все волокна рвутся одновременно, можно себе представить следующий механизм разрушения. При разрушении волокон происходит внезапное освобождение поверхностной энергии, которая и обусловливает быстрое распространение трещины через матрицу. В этом случае прочность композиционного материала выражается уравнением

$$\hat{\sigma} = \Phi_f \hat{\sigma}_f + (1 - \Phi_f)\, \hat{\sigma}'_m \qquad (3.21)$$

где σ'_m — напряжение в матрице при деформации, равной разрывной деформации волокон (рис. 3.18).

Рассмотрим теперь другой крайний случай, когда нет адгезии между волокнами и матрицей. Волокна в этих условиях не несут никакой нагрузки и в момент разрушения матрицы происходит вытаскивание волокон без трения. Прочность композиционного материала выражается как

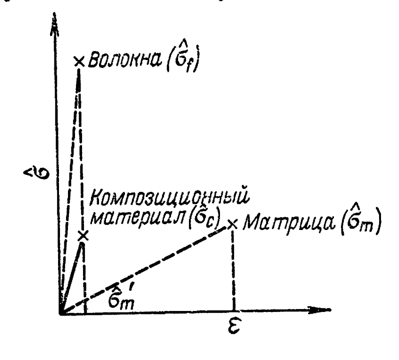


Рис. 3.18. Прочность в продольном направлении однонаправленного композиционного материала при наличии полной адгезии между волокнами и матрицей.

$$\hat{\sigma}_c = (1 - \Phi_f)\,\hat{\sigma}_m \qquad (3.22)$$

В любой промежуточной ситуации прочность композиционного материала лежит между указанными крайними значениями и может быть описана уравнением

$$\hat{\sigma}_c = k\Phi_f\hat{\sigma}_f + (1 - \Phi_f)\,\hat{\sigma}'_m \qquad (3.23)$$

где k — «фактор адгезии» или «фактор эффективности использования волокон» ($0<k<1$).

Последнее уравнение описывает также случай неодновременного разрушения волокон, т. е. когда часть волокон разрушается при напряжениях ниже их средней разрывной прочности. Статистическое распределение прочности волокон может быть результатом дефектов на поверхности волокон. Первоначальное разрушение части волокон не приводит, однако, к полному разрушению композиционного материала. Когда концы фрагментов при разрушении волокна отходят друг от друга, то благодаря трению на границе раздела фаз (см. ниже) возникают сдвиговые напряжения (рис. 3.19). Поскольку растягивающая нагрузка (σ_f), которую способны нести разорванные волокна, меньше, чем у непрерывных, то

общая нагрузка для смеси разорванных и непрерывных волокон снижается, т. е. $K<1$ (рис. 3.20).

При небольшой концентрации волокон прочность композиционного материала в направлении волокон может оказаться ниже, чем прочность матрицы. Это может

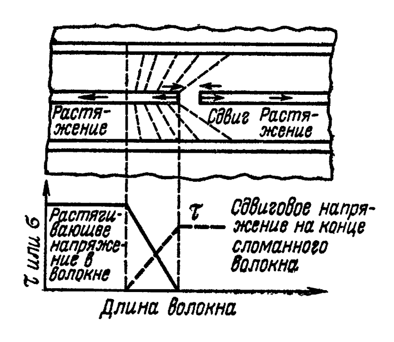


Рис. 3.19. Разрушение части волокон в однонаправленном композиционном материале [15].

Рис. 3.20. Критическое объемное содержание волокон в однонаправленном композиционном материале.

быть связано со снижением разрушающей деформации в результате разрыва волокон. Можно ввести понятие о «критическом объемном содержании волокон» $(\Phi_f)_{кр}$, определяемом как минимальная концентрация волокон, необходимая для повышения прочности композиционного материала. Приравнивая прочности матрицы и композиционного материала, имеем

$$\hat{\sigma}_c = K(\varphi_f)_{кр}\,\hat{\sigma}_f + (1-\Phi_f)\,\hat{\sigma}'_m \qquad (3.24)$$

$$(\Phi_f)_{кр} = \frac{\hat{\sigma}_c - \hat{\sigma}'_m}{K\sigma_f - \hat{\sigma}'_m} \qquad (3.25)$$

Критическая концентрация волокон, очевидно, зависит от значения K, как и от любого фактора, оказывающего влияние на эффективную прочность волокон в композиционном материале.

Прочность композиционного материала в поперечном направлении при вариации значений k от 1 для полной адгезии до 0 при отсутствии адгезии на границе раздела фаз, также можно описать уравнениями, основанными

на закономерностях смешения. Экспериментальная проверка, однако, затруднительна, так как не существует надежного способа измерения прочности при растяжении волокна в поперечном направлении. Повышение прочности композиционного материала в поперечном к волокнам направлению обычно очень незначительно, а во многих случаях прочность композиционного материала ниже прочности матрицы. Это становится понятным, если учесть, что разрушение может происходить в плоскости матрицы, где реализуется сложное напряженное состояние.

Свойства композиционного материала под различными углами к направлению волокон. Для предсказания свойств композиционного материала под различными углами к направлению волокон невозможно пользоваться рассмотренными выше простыми моделями (см. рис. 3.15 и 3.16). Принятые в этих моделях условия постоянства напряжений или деформаций в рассматриваемом случае слишком далеки от действительности. Тем не менее можно ожидать, что показатели термоупругих и вязкоупругих свойств под углом между 0° и 90° к направлению волокон останутся в пределах граничных значений, определяемых этими двумя моделями.

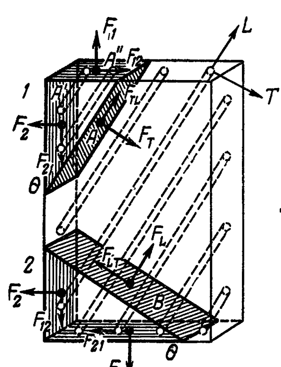


Рис. 3.21. Действие сил на элементы однонаправленного композиционного материала.

Свойства композиционного материала в различных направлениях можно описать, пользуясь векторными диаграммами сил (рис. 3.21).

Для элемента 1, суммируя все силы в направлении T, имеем

$$F_T + F_{12}\sin\theta + F_{21}\cos\theta - F_2\cos\theta - F_1\sin\theta = 0 \qquad (3.26)$$

где

$$F_T = \sigma_T A;\ F_2 = \sigma_2 A';\ F_1 = \sigma_1 A'';\ F_{21} = \tau_{21} A';\ F_{12} = \tau_{12} A''$$

и

$$A' = A\cos\theta;\ A'' = A\sin\theta$$

Следовательно

$$\sigma_T A + \tau_{12}(A\cos\theta)\sin\theta + \tau_{21}(A\sin\theta)\cos\theta - \sigma_2(A\cos\theta)\cos\theta - \sigma_1(A\sin\theta)\sin\theta = 0 \qquad (3.27)$$

поскольку

$$\tau_{12} = \tau_{21};\ \sigma_T = \sigma_2\cos^2\theta + \sigma_1\sin^2\theta - 2\tau_{12}\cos\theta\sin\theta \qquad (3.28)$$

Аналогичным образом, суммируя все силы в направлении L, получаем

$$\tau_{LT} = \sigma_2\sin\theta\cos\theta - \sigma_1\sin\theta\cos\theta + \tau_{12}(\cos^2\theta - \sin^2\theta) \qquad (3.29)$$

Для элемента 2 может быть получено выражение

$$\sigma_L = \sigma_2\sin^2\theta + \sigma_1\cos^2\theta + 2\tau_{12}\cos\theta\sin\theta \qquad (3.30)$$

где σ_T и σ_{LT} имеют такие же значения, как в элементе 1.

При значениях θ, равных 0° и 90°, напряжения, действующие в двух элементах, будут равны соответственно σ_L, σ_T и τ_{LT}. Рассматривая геометрические зависимости между различными векторами смещения в двух элементах, можно аналогичным образом получить выражения для деформации. В конечном счете можно определить пять упругих констант

$$E_L = \frac{\sigma_L}{\varepsilon_L};\quad E_T = \frac{\sigma_T}{\varepsilon_T};\quad G_{LT} = \frac{\tau_{LT}}{\gamma_{LT}};\quad \nu_{LT} = -\frac{\varepsilon_T}{\varepsilon_L};$$

$$\nu_{TL} = -\frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_T}$$

связанных с соответствующими константами для волокон и матрицы согласно простому закону смешения, описанному выше.

Чтобы получить выражения, соответствующие углам $0<\theta<90°$, зависимости между напряжением и деформацией следует рассматривать в тензорной форме. В данной книге такое рассмотрение не приводится. Интересующиеся этим вопросом могут обратиться к литературным источникам [16—18].

Для композиционного материала с непрерывными однонаправленными волокнами в предположении упругого поведения волокон и матрицы получено [17] следующее выражение, из которого можно вычислить модуль Юнга под любым углом к направлению волокон:

$$\frac{E_L}{E_\theta} = \cos^4\theta + \frac{E_L}{E_T}\sin^4\theta + \left(\frac{E_L}{G_{LT}} - 2\nu_{LT}\right)\cos^2\theta\sin^2\theta \qquad (3.31)$$

где E_θ — модуль Юнга под углом θ к направлению волокон; E_L — модуль Юнга в направлении волокон; E_T — модуль Юнга в направлении, перпендикулярном направлению волокон; G_{LT} — модуль сдвига; ν_{LT} — коэффициент Пуассона.

Выражения для прочности под различными углами к направлению волокон получены [19] для трех типов разрушения.

Первый тип разрушения. Матрица деформируется в направлении вдоль волокон до разрушения, происходящего под прямым углом к оси волокна.

Пусть элемент композиционного материала содержит единственное волокно под некоторым углом к направлению приложенной силы F_a (рис. 3.22). В этой модели

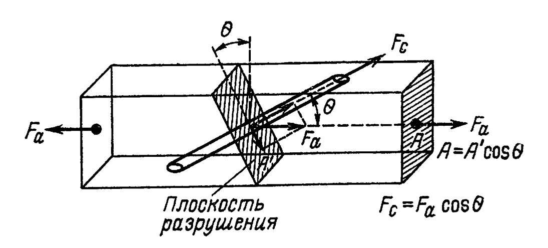


Рис. 3.22. Разрушение (1-й тип) в плоскости перпендикулярной оси волокна.

разрушение вызывается силой F_a, большей чем сила F_c вдоль оси волокна:

$$\frac{\hat{F}_c}{A'} = (\hat{\sigma}_c)_{\parallel} = \hat{F}_a\cos\theta \Big/ \frac{A}{\cos\theta} = \frac{\hat{E}_a}{A}\cos^2\theta \qquad (3.32)$$

где

$$\frac{\hat{F}_a}{A} = (\hat{\sigma}_c)_\theta$$

Следовательно

$$(\hat{\sigma}_c)_\theta = \frac{(\hat{\sigma}_c)_{\|}}{\cos^2\theta} \qquad (3.33)$$

Второй тип разрушения. Композиционный материал разрушается в плоскости, параллельной оси волокна, из-за нарушения связи между матрицей и волокном или в результате сдвигового разрыва матрицы.

Рассмотрим элемент композиционного материала, содержащий одно волокно, под углом θ к направлению приложенной силы (рис. 3.23).

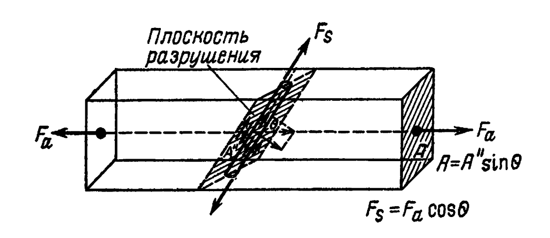


Рис. 23. Разрушение (2-й тип) в плоскости, параллельной оси волокна, под действием сдвиговых сил.

Разрушающей силой в этой модели является сила F_s, а поэтому

$$\hat{\tau}_m = \frac{F_s}{A''} = \hat{F}_a\cos\theta \Big/ \frac{A}{\sin\theta} = (\hat{\sigma}_c)_\theta\cdot\sin\theta\cos\theta \qquad (3.34)$$

т. е.

$$\hat{\tau}_m = (\sigma_c)_\theta \sin\theta\cdot\cos\theta \qquad (3.35)$$

Этот тип разрушения реализуется, таким образом, при условии, когда

$$\hat{\tau}_m/\sin\theta\cos\theta > \frac{(\hat{\sigma}_c)_{\|}}{\cos^2\theta} \qquad (3.36)$$

или

$$\operatorname{tg}\theta > \frac{\hat{\tau}_m}{(\hat{\sigma}_c)_{\|}} \qquad (3.37)$$

Прочность на границе раздела волокна и матрицы и сдвиговая прочность матрицы намного меньше прочности композиционного материала в направлении волокон. Отсюда вытекает, что данный механизм разрушения имеет

место при малых углах между направлением волокон и направлением приложенной силы. При этом прочность композиционного материала может быть выражена следующей формулой

$$(\hat{\sigma}_c)_\theta = \frac{\hat{\tau}_m}{\sin\theta\cos\theta} \qquad (3.38)$$

Третий тип разрушения. Композиционный материал разрушается в результате разрыва матрицы в плоскости, параллельной оси волокна.

Рассматривая, как прежде, соответствующий элемент композиционного материала (рис. 3.24) и применяя ана-

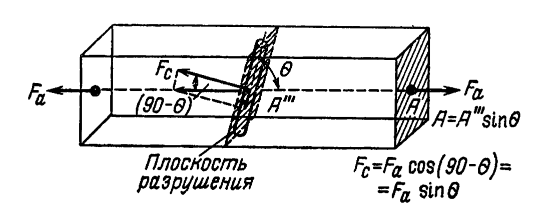


Рис. 3.24. Разрушение (3-й тип) в плоскости, параллельной оси волокна, под действием растягивающих сил.

логичные рассуждения, можно получить следующее соотношение

$$\frac{\hat{F}_c}{A'''} = (\hat{\sigma}_c)_{90^\circ} = \hat{F}_a \sin\theta \Big/ \frac{A}{\sin\theta} = \frac{\hat{F}_a}{A}\sin^2\theta \qquad (3.39)$$

где

$$\frac{\hat{F}_a}{A} = (\hat{\sigma}_c)_\theta$$

а следовательно

$$(\hat{\sigma}_c)_\theta = \frac{(\hat{\sigma}_c)_{90^\circ}}{\sin^2\theta} \qquad (3.40)$$

Из рис. 3.25 видно, что прочность однонаправленного композиционного материала под различными углами определяется главным образом прочностью на границе раздела волокно—матрица и сдвиговой прочностью матрицы. В тех случаях, когда матрицей служит пластмасса, эти прочности, вообще говоря, очень малы.

Свойства композиционных материалов с беспорядочно ориентированными волокнами. Если волокна в композиционном материале не имеют преимущественного направления (беспорядочная ориентация), то свойства этого материала можно вычислить интегрированием по

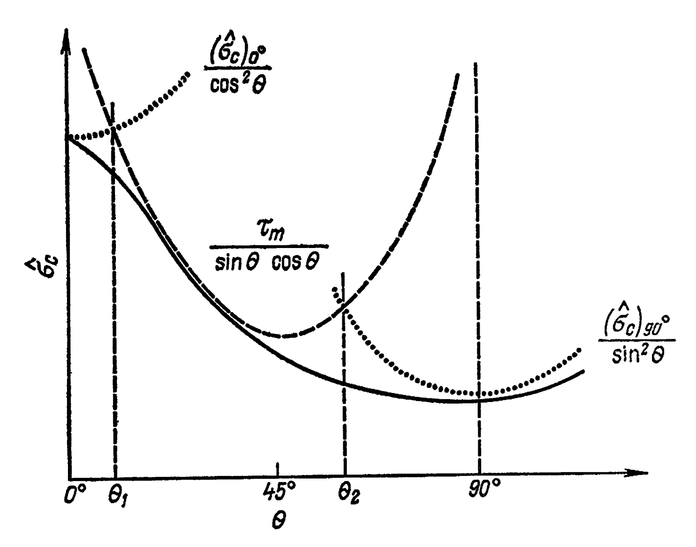


Рис. 3.25. Зависимость прочности однонаправленного композиционного материала от угла ориентации волокон (сплошная кривая — результирующая).

углам от 0 до 90°. В результате такого расчета получено [20] следующее выражение для модуля упругости:

$$[E_\theta]_c = \frac{\int\limits_0^{\pi/2} (E_\theta)_c d\theta}{\int\limits_0^{\pi/2} d\theta} \tag{3.41}$$

Модуль $[E_\theta]$ может быть представлен выражением, основанным на простом законе смешения

$$[E_\theta] = FE_f\Phi_f + E_m(1 - \Phi_f) \tag{3.42}$$

где F — «фактор эффективности волокон» по сравнению со свойствами материала с однонаправленным расположением волокон вдоль направления волокон.

Фактор эффективности волокон F является фунцией (рис. 3.26) объемного содержания волокон и отношения модулей для волокон и матрицы [20].

Анализ показывает, что для большинства композиционных материалов на основе пластмасс фактор F изменяется в пределах примерно от 0,15 до 0,60. Для ком-

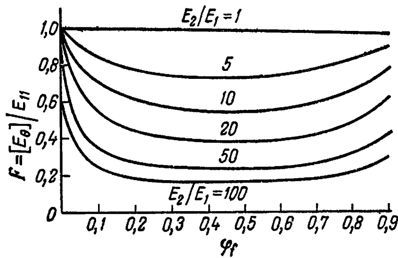


Рис. 3.26. Зависимость фактора эффективности волокон F от объемного содержания волокон для различных значений E_f/E_m [20].

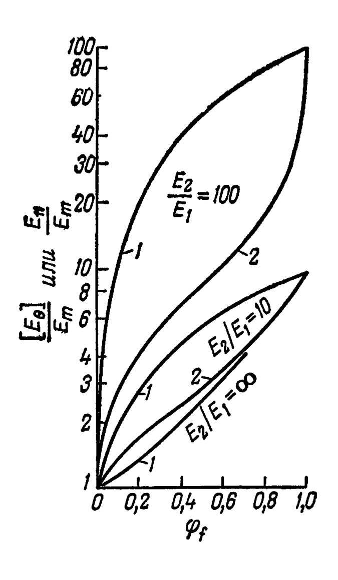


Рис. 3.27. Зависимость фактора усиления от объемного содержания волокон и отношения E_f/E_m для композиционных материалов с однонаправленным (*1*) и беспорядочным (*2*) расположением волокон [20].

позиционных материалов с беспорядочным расположением волокон следует ожидать более низкой эффективности усиления, чем в случае однонаправленных материалов. Это иллюстрируется рис. 3.27, на котором представлены зависимости фактора усиления (отношение модуля композиционного материала к модулю матрицы) от объемного содержания волокон.

Аналогичное рассмотрение приводит к следующему выражению для прочности под разными углами

$$[\hat{\sigma}_c]_\theta = \frac{\int_0^{\theta_1} \frac{(\hat{\sigma}_c)_{0^\circ}}{\cos^2\theta} d\theta}{\int_0^{\theta_1} d\theta} + \frac{\int_{\theta_1}^{\theta_2} \frac{\hat{\tau}_m}{\sin\theta\cos\theta} d\theta}{\int_{\theta_1}^{\theta_2} d\theta} + \frac{\int_{\theta_2}^{\pi/2} \frac{(\hat{\sigma}_c)_{90^\circ} d\theta}{\sin^2\theta}}{\int_{\theta_2}^{\pi/2} d\theta} \qquad (3.43)$$

Истинная огибающая прочности может быть представлена уравнением вида

$$\frac{1}{(\hat{\sigma}_c)^2_\theta} = \frac{\cos^4\theta}{(\hat{\sigma}_c)^2_{0^\circ}} + \frac{\sin^2\theta\cos^2\theta}{\hat{\tau}^2_m} + \frac{\sin^4\theta}{(\hat{\sigma}_c)^2_{90^\circ}} \quad (3.44)$$

Усредняя последнее уравнение, можно оценить прочность при беспорядочной ориентации волокон.

3.6.2. Композиционные материалы, армированные короткими волокнами

Условия взаимодействия матрицы и волокон, в частности у концов последних, существенно различаются для длинных и коротких волокон. Только часть волокна может нести максимальную нагрузку (рис. 3.28).

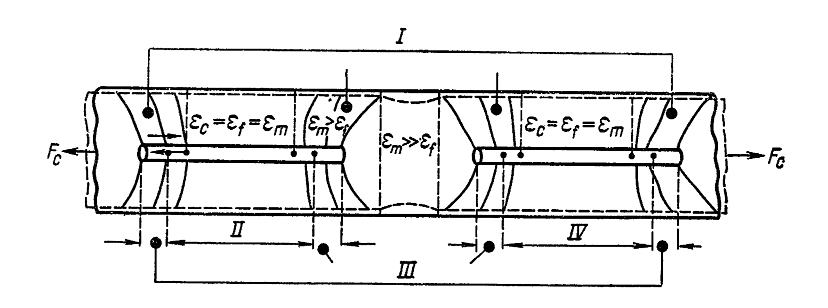


Рис. 3.28. Распределение деформаций в однонаправленном композиционном материале с короткими волокнами:

I — область действия сдвиговых напряжениий; II, IV — эффективная длина волокна; III — неэффективные участки волокон.

Концы волокон находятся под действием сдвиговых напряжений. Эти напряжения возникают в результате того, что матрица в той части, где она разделяет концы волокон, и в части, примыкающей к волокну, деформируется на разную величину. Участки волокон у концов являются «неэффективными». Напряжение, передаваемое

на конец волокна, связано со сдвиговыми напряжениями на границе раздела фаз (рис. 3.29).

Силы, действующие на конец волокна, и силы реакции, возникающие на поверхности раздела, равны друг другу, т. е.

$$F_f = \overline{F}_{m/f}$$

а следовательно

$$(\sigma_f)_e \frac{\pi d^2}{4} = \pi d \frac{a}{2} \overline{\tau}_{m/f} \tag{3.45}$$

и

$$a = \frac{(\sigma_f)_e d}{2\overline{\tau}_{m/f}} \tag{3.46}$$

или

$$(\sigma_f)_e = \frac{2\overline{\tau}_{m/f} a}{d} \tag{3.47}$$

где a — длина части волокна, находящегося под действием сдвиговых напряжений; $(\sigma_f)_e$ — нормальное напряжение на конце волокна.

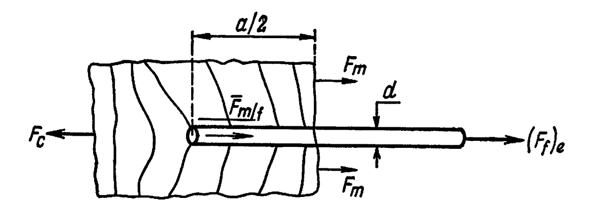


Рис. 3.29. Влияние межфазного сдвигового напряжения на неэффективный участок волокна.

Из этих соотношений можно вычислить среднее значение нормального напряжения σ_f, действующего на всю длину волокна, и длину участка волокна, несущего максимальное напряжение («эффективная длина»).

Смысл этих величин можно уяснить из рис. 3.30, а именно:

Площадь $(ABCD)$ = Площадь $(AEFD)$

$$\sigma_{f\,(\max)} = \frac{(l-a)+l}{2} = \bar{\sigma}_f l \tag{3.48}$$

так что

$$\bar{\sigma}_f = \sigma_{f\,(\max)}\left(1-\frac{a}{2l}\right) \tag{3.49}$$

Поскольку

$$\bar{\sigma}_c = \Phi_f\bar{\sigma}_f + (1-\Phi_f)\,\sigma_m \tag{3.50}$$

то

$$\sigma_c = \Phi_f\sigma_{f\,(\max)}\left(1-\frac{a}{2l}\right) + (1-\Phi_f)\,\sigma_m \tag{3.51}$$

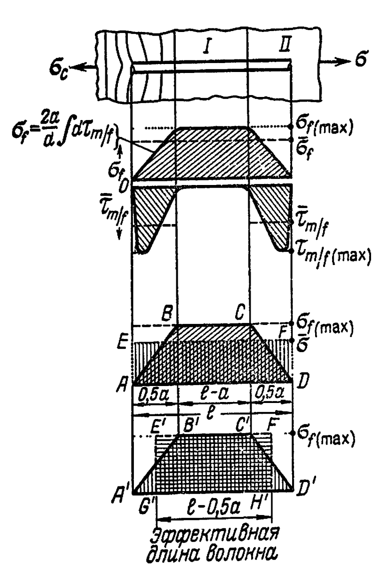


Рис. 3.30. Распределение напряжений вдоль коротких волокон в однонаправленном композиционном материале:
I — область нормальных напряжений; II—область сдвиговых напряжений; $\sigma_{f\max}$ — максимальное нормальное напряжение; υ_f — среднее нормальное напряжение; $\bar{\tau}_{m/f}$ — среднее межфазное сдвиговое напряжение; $\tau_{m/f\max}$ — максимальное межфазное сдвиговое напряжение.

Можно также записать:

Площадь $(A'B'C'D')$ = Площадь $(G'E'F'H')$

$$\sigma_{f\,(\max)}\left(l-\frac{a}{2}\right) = \bar{\sigma}_f l \tag{3.52}$$

и

$$\bar{\sigma}_f = \sigma_{f\,(\max)}\left(1-\frac{a}{2l}\right) \tag{3.53}$$

Совпадение уравнений (3.49) и (3.53) говорит об эквивалентности двух способов расчета.

Уравнение (3.51) не может быть использовано непосредственно для расчета модуля, так как деформации в матрице и вдоль оси волокна не остаются постоянными. Халпин и Тсаи [21] получили следующее соотношение:

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + \xi\eta\Phi_f}{1 - \eta\Phi_f} \tag{3.54}$$

где

$$\eta = \frac{\dfrac{E_f}{E_m} - 1}{\dfrac{E_f}{E_m} + \xi} \quad \text{и} \quad \xi = \frac{2l}{d}$$

В направлении, перпендикулярном расположению волокон, модуль композиционного материала не очень чувствителен к длине волокна и поэтому может быть вычислен из уравнения для податливости, приведенного на с. 79.

Уравнением (3.51) можно однако воспользоваться для оценки прочности композиционного материала. Имея в виду случай, когда сдвиговое напряжение на границе раздела становится равным сдвиговой прочности, можно a в уравнении (3.51) заменить эквивалентным значением l_c. Следовательно

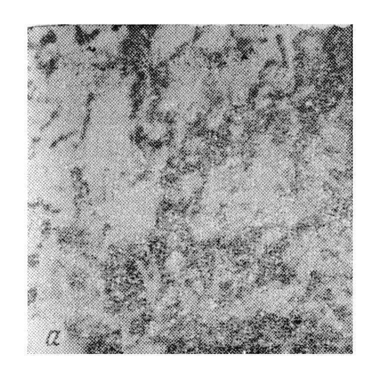
$$\hat{\sigma}_c = \Phi_f\hat{\sigma}_f\left(1 - \frac{l_c}{2l}\right) + (1 - \Phi_f)\,\hat{\sigma}'_m \tag{3.55}$$

где l_c — «критическая длина волокна».

Прочность композиционного материала с прерывистыми, но относительно длинными волокнами (длина волокна превосходит l_c не менее, чем в 20 раз) очень близка к прочности материала, наполненного непрерывными волокнами. Если же длина волокна меньше, чем l_c, то в этом случае единственным механизмом передачи напряжения является сдвиг на границе раздела. Это приводит к следующему выражению для прочности вдоль волокон

$$\hat{\sigma}_c = 2\Phi_f \frac{l}{d}\,\hat{\tau}_{m/f} + (1 - \Phi_f)\,\hat{\sigma}'_m \tag{3.56}$$

Пользуясь соображениями, аналогично принятыми для случая непрерывных волокон, можно пытаться вывести соотношение для прочности под различными углами для однонаправленных прерывистых волокон, а так-





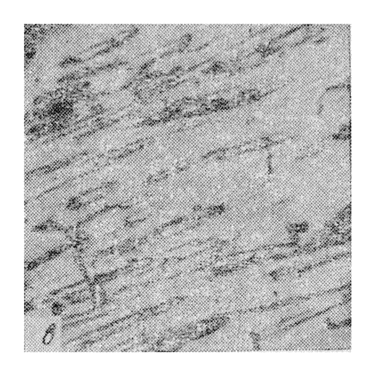


Рис. 3.31. Влияние адгезии на границе раздела фаз на прочностные свойства композиционных пластмасс:

а — поверхность разрушения найлона 6,6, наполненного стеклянным волокном (благодаря сильной адгезии разрушение идет по волокнам); *б* — достижение предела текучести при деформации стеклонаполненного полипропилена; *в* — холодная вытяжка стеклонаполненного полипропилена (ввиду слабой адгезии происходит вытаскивание волокон из матрицы).

же при их беспорядочном расположении. В последнем случае расчеты были бы крайне сложны, если они вообще возможны. Впрочем, такие результаты вряд ли имели бы практическую ценность. Дело в том, что кроме беспорядочного расположения волокон существует целый ряд дополнительных факторов, таких как искривленность волокон, непостоянство их диаметра, неравномерность наполнения (особенно в случае асбестовых или целлюлозных материалов), наличие пустот и др. Эти факторы создают много неопределенностей, способных свести на нет любые теоретические предсказания [22].

Для композиционных материалов с короткими волок-

нами, обычно применяемых для переработки литьем под давлением, теория приносит реальную пользу. В этом случае сдвиговая прочность на границе раздела фаз решающим образом влияет на жесткость и прочность композиционного материала [ср. уравнения (3.47) и (3.56) с экспериментальными данными рис. 3.31].

3.6.3. Композиционные материалы, наполненные дисперсными частицами

Из предыдущего очевидно, что эффективность усиления, особенно в отношении прочностных свойств, существенно снижается, если длина наполняющих волокон становится меньше критической. Поэтому, применяя волокна с соответствующим отношением размеров, близким к единице, можно ожидать лишь минимального улучшения свойств. Наполнитель в этом случае оказывает прежде всего гидродинамическое действие [23]. Ввиду обычно сложной геометрии дисперсных частиц большинство проведенных до сих пор исследований в этой области носит в значительной мере эмпирический характер. В настоящее время фокусируется внимание больше на методах повышения адгезии на границе раздела фаз, чем на изучении влияния основных свойств матрицы и наполнителя на эффективность наполнения.

Для описания свойств композиционных материалов на основе термопластов наиболее широко используется все тот же закон смешения. В этом случае свойства рассматриваются, как промежуточные, причем граничными являются свойства, характерные для двух основных моделей — при параллельном и последовательном расположении элементов модели. Этому отвечают следующие соотношения, в которых за основные параметры жесткости приняты объемный модуль K и модуль сдвига G [24]:

$$\frac{1}{\dfrac{\Phi_f}{K_f}+\dfrac{1-\Phi_f}{K_m}} \leqslant K_c \leqslant \Phi_f K_f + (1-\Phi_f) K_m \qquad (3.57)$$

и

$$\frac{1}{\dfrac{\Phi_f}{G_f}+\dfrac{1-\Phi_f}{G_m}} \leqslant G_c \leqslant \Phi_f G_f + (1-\Phi_f) G_m \qquad (3.58)$$

Значение модуля Юнга можно получить, пользуясь известными соотношениями $E=2G(1+\nu)$ и $E=3K(1-2\nu)$.

Как видно из уравнений (3.57) и (3.58), границы, в которых находятся свойства композиционного материала, достаточно близки друг к другу, если модули двух фаз не слишком различаются, как, например, в случае полимерных смесей.

Более точные значения граничных свойств для материалов, содержащих фазы с сильно различающимися модулями, можно получить из следующих уравнений, выведенных Хашиным и Стрикменом [24]:

$$K_{c\,(\text{нижн. граница})} = K_f + \frac{1-\Phi_f}{\dfrac{1}{K_m - K_f} + \dfrac{3\Phi_f}{3K_f + G_f}} \qquad (3.59)$$

$$K_{c\,(\text{верх. граница})} = K_m + \frac{\Phi_f}{\dfrac{1}{K_f - K_m} + \dfrac{3(1-\Phi_f)}{3K_m + 4G_m}} \qquad (3.60)$$

Ван дер Поль нашел решение этих уравнений для случая наполненных резин. Значение коэффициента Пуассона было принято равным 0,25 для наполнителя и 0,5 для резины. Оказалось, что при изменении концентрации наполнителя модуль сдвига остается между двумя граничными значениями и подчиняется эмпирическому уравнению

$$\frac{G_c}{G_m} = 1 + \left(\frac{1{,}25\Phi_f}{1-1{,}28\Phi_f}\right)^2 \qquad (3.61)$$

Из этого уравнения видно, что модуль сдвига композиционного материала совершенно не зависит от свойств наполнителя. Это не должно удивлять. Как отмечено выше, если модуль наполнителя намного превышает модуль матрицы ($E_f/E_m > 20$), то наиболее важную роль играет связь на границе раздела фаз.

Прочностные свойства композиционных материалов, наполненных дисперсными частицами, еще в большей мере чем деформационные свойства, зависят от формы и размеров частиц, адгезии и контакта на границе раздела фаз.

В результате концентрации напряжений у границы раздела фаз в матрице могут появиться трещины при более низких средних уровнях напряжений, чем в отсутствие наполняющих частиц. Вероятность концентрации напряжений больше в случае частиц неправильной формы. Кроме того, на поверхности раздела могут появиться микротрещины из-за неполного «смачивания» таких частиц. Можно поэтому ожидать, что частицы правильной (сферической) формы обеспечат более высокую прочность композиционного материала.

Следует отметить, что концентрация напряжений возникает на некотором расстоянии от поверхности наполнителя. Если содержание наполнителя достаточно велико, то уровень напряжений в матрице оказывается выше, чем на поверхности раздела. В этих условиях трещина, возникшая в матрице при умеренных внешних нагрузках, распространяется в направлении частиц наполнителя. При недостаточной адгезии трещина охватывает всю поверхность наполнителя, что приводит к уменьшению прочности композиционного материала

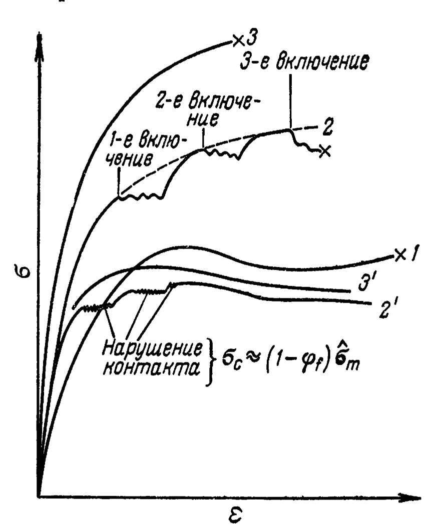


Рис. 3.32. Влияние наполнителя на механические свойства в композиционном материале с термопластичной матрицей [26]:

1 — матрица без наполнителя; *2* — матрица содержит три прочно связанные с ней крупные сферические частицы; *3* — матрица содержит большое число прочно связанных с ней сферических частиц (*2′*, *3′* — более слабая связь между частицами наполнителя и матрицей).

($\hat{\sigma}_c = (1-\Phi_f)\hat{\sigma}_m$). Если на границе раздела существует прочная связь, то распространение трещины может быть остановлено. При этом напряжение продолжает повышаться до тех пор, пока не нарушится связь или не разрушится частица наполнителя. Отсюда ясно, почему распространение трещины может происходить последовательными стадиями (рис. 3.32).

Эффективность наполнения можно также повысить, применяя в качестве матрицы сетчатый полимер, что приводит к уменьшению градиента модулей на поверхности раздела. При этом снижается концентрация напряжений, и образование трещин в матрице происходит при более высоких средних напряжениях, чем при резком перепаде модулей на границе раздела фаз. Способов расчета композиционных материалов, наполненных частицами, пока не существует. Такие наполнители обычно используются с целью уменьшения стоимости изделий и снижения термического расширения. Для приблизительной оценки снижения величины термического расширения можно воспользоваться уравнениями (3.57), (3.59) и (3.60). Поскольку

$$\alpha = \frac{1}{V} \cdot \frac{\Delta V}{\Delta T} \text{ и } \frac{\Delta V}{V} \approx \varepsilon_v$$

то

$$K = \frac{P}{\varepsilon_v} = \frac{P}{\alpha \cdot \Delta T}$$

где α — коэффициент объемного термического расширения; P — гидростатическое давление.

При постоянном давлении величина ε_v может быть заменена на $\alpha\Delta T$.

3.6.4. Свойства композиционного материала вблизи границы раздела фаз

В предыдущих разделах было показано, что свойства однонаправленных композиционных материалов при относительно больших углах к направлению волокон и материалов с беспорядочным расположением волокон сильно зависят от степени связанности волокон и матрицы на границе раздела.

Сильную связь между волокнами и полимерной матрицей практически трудно получить, так как значитель-

ная поверхность волокон недостаточно смачивается полимерной матрицей, особенно в случае неполярных, высоковязких термопластов. Кроме того, поверхность большинства волокон наполнителя гидрофильна и может быть покрыта несколькими слоями молекул воды. Последние препятствуют физической или химической сорбции молекул полимерной матрицы. Слои воды могут образовываться в определенных условиях хранения в результате диффузии атмосферной влаги через матрицу. Причиной слабой связи на границе раздела может быть также загрязнение поверхности волокон (например, смазкой, клеями, антистатиками и низкомолекулярными добавками, выделяющимися из полимерной матрицы).

Связь (адгезию) на границе раздела, а вместе с тем механические свойства композиционного материала можно улучшить, применяя специальные добавки — промоторы (усилители) адгезии.

Исторически сложилось так, что в качестве наполнителя в композиционных материалах слоистого строения неизменно применяли стеклянные волокна, а в качестве связующих — почти исключительно полиэфирные и эпоксидные смолы. Поэтому большинство промоторов адгезии разрабатывали специально для этих систем.

В основном применяют пять типов промоторов адгезии. Они содержат функциональные группы органической природы, способные реагировать с полимерной матрицей (как правило, винильные и аллильные группы в случае полиэфиров и амины, когда связующим является эпоксидная смола). Добавки содержат также органические и органо-неорганические группы, обеспечивающие сильное взаимодействие с гидроксильными группами на поверхности стекла. Некоторые широко применяемые добавки приведены в табл. 3.3.

Назначением промотора адгезии является не только образование химических мостиков между матрицей и поверхностью стекла, но и противодействие скапливанию на границе раздела воды, обычно являющейся причиной разрушения связей. В присутствии добавки вода гидролизует связи — O — Si — O и удаляет друг от друга частицы смолы и связывающей добавки.

Такие добавки, по-видимому, мало полезны в композиционных материалах с короткими волокнами на основе термопластов, используемых в литьевых изделиях.

В этих случаях более существенное значение имеет естественное сродство матрицы и волокна. Так, в композициях на основе гидрофильных полимеров (например, полиамиды, полисульфоны, полифениленоксиды) армирование более эффективно, чем в композициях на основе гидрофобных полимеров (например, полиолефины, полистиролы).

Хорошие результаты в последнее время получены за счет уменьшения градиента модуля между волокнами и матрицей [26, 27]. Для этой цели используются полимерные покрытия с поперечными связями, расположенными так, что плотность сшивки постепенно уменьшается в направлении матрицы. Такие покрытия, сильно связанные с волокном и с матрицей, можно получить разными способами. Эти покрытия относительно мало чувствительны к влиянию температуры и времени, и поэтому соответствующие композиционные материалы обладают превосходными свойствами при высоких температурах и сравнительно малой ползучестью.

Запатентованы системы для сшивания матрицы только у поверхности раздела. Они содержат перекиси или хлорированные алициклические соединения и предназначены для использования в композиционных материалах на основе полиолефинов [26, 27].

3.6.5. Оценка эффективности наполнения

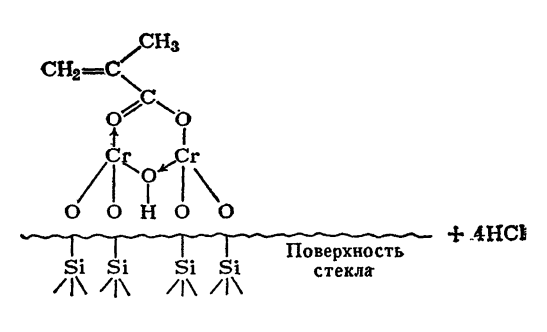
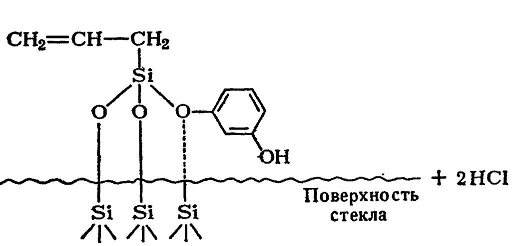
В предыдущих разделах деформационные и прочностные свойства пластмасс и модификация этих свойств при помощи наполнителей рассматривались при действии простых статических нагрузок (при растяжении).

Однако для применения таких материалов в конструкционных целях необходим более широкий подход. В частности, необходимо принимать во внимание поведение материала в сложно-напряженном состоянии.

Помимо свойств волокон, матрицы и границы их раздела в композиционных материалах следует учитывать ряд других факторов, например наличие пустот, дисперсию размеров волокон и др. Ввиду отсутствия теоретически обоснованных методов конструирования изделий из пластмасс и сложного взаимодействия составляющих композиционных материалов, даже приближенное прогнозирование их свойств невозможно без

Таблица 3.3. Добавки, улучшающие адгезию между связующим и наполнителем в стеклопластиках

Промотор адгезии	Связующее	Реакция с поверхностью стекла
Винилтрихлорсилан $CH_2=CH-SiCl_3$	Полиэфирные смолы	$CH=CH_2$ — Si (O O O) — Si Si Si; Поверхность стекла $+ 3HCl$
Винилтриэтоксисилан $CH_2=CH-Si(OEt)_3$	Полиэфирные смолы	$(CH_2)_3NH_2$ — Si (O O O) — Si Si Si; Поверхность стекла $+ EtOH$
γ-Аминопропилтриэтоксисилан $NH_2-(CH_2)_3-Si(OEt)_3$	Эпоксидные смолы	$CH=CH_2$ — Si (O O O) — Si Si Si; Поверхность стекла $+ 3EtOH$

Метакрилово-хромовый комплекс $CH_2{=}C(CH_3)-C(=O\rightarrow CrCl_2)-O-CrCl_2$ (цикл через $O-H$)	Полиэфирные смолы	
Аллил(*м*-диоксифенил)дихлорсилан $CH_2{=}CH-CH_2-SiCl_2O-C_6H_4-OH$	Разные смолы	

проведения значительных экспериментальных исследований.

Практически оценка эффективности наполнителя производится по степени возрастания модуля упругости и разрушающей нагрузки. В общем случае, если материал разрушается при низких уровнях деформации, характеристикой прочности является предельное (разрушающее) напряжение. Если же разрушение происходит при больших деформациях (после прохождения через предел текучести), то за характеристику прочности принимают напряжение, соответствующее определенному значению деформации.

Высоконаполненные композиционные материалы, содержащие значительное количество непрерывных армирующих волокон, обычно рассматриваются как упругие материалы. Для этих материалов определяют три упругие константы *, используя обычное оборудование для деформирования с заданной скоростью при двухопорном изгибе и кручении. Поскольку разрушение чаще всего происходит в результате сдвига в межслоевых областях, прочность композиционного материала оценивают именно по прочности межслоевого сдвига. Расстояние между опорами при испытании на изгиб должно быть приблизительно равно четырехкратной толщине образца.

Для определения разрушающего напряжения при растяжении используют обычное оборудование, но применяют специальные образцы в виде колец, получаемые намоткой. Они устанавливаются в зажимы, поддерживающие образец по верхнему и нижнему внутренним участкам кольца. При этом растягивающие нагрузки передаются на боковые участки, в которых начинается разрушение.

Композиционные материалы, содержащие короткие волокна, прежде всего на основе термопластов, следует рассматривать как вязкоупругие материалы. В этом случае важно знать изменение свойств во времени.

Хорошо известны испытания на ползучесть, которые можно проводить при растяжении, изгибе или кручении. За характеристику эффективности армирования в этом случае принимают фактор эффективности использования волокон (стр. 90) или относительное возрастание моду-

* При наличии анизотропии в одной плоскости определяют пять упругих констант.

ля (стр. 80), определяемые для различных временных интервалов при разных деформациях. Плохая связь на поверхности раздела приводит к нарушению контакта и взаимному проскальзыванию волокна и матрицы, что при испытании проявляется в виде вторичной ползучести.

Чтобы выяснить степень повышения прочности в результате армирования, проводят обычные испытания на растяжение при различных деформациях и постоянных нагрузках, действующих на образец в течение длительного времени.

Необходимо, кроме того, принимать во внимание влияние температуры (особенно для композиционных материалов на основе термопластов), а также возможное разрушение межфазных связей в результате диффузии воды и капиллярных явлений на концах волокон (прежде всего в слоистых материалах при использовании в качестве связующих термореактивных смол).

Автор с сотрудниками и другие исследователи выявили корреляцию между характером межфазной связи и механическими потерями, определяемыми при динамических испытаниях. При ослаблении межфазной связи в высокоэластическом состоянии, а также в области перехода связующего из стеклообразного в высокоэластическое состояние, отмечена тенденция к увеличению механических потерь, что объясняется трением между волокном и матрицей. Усиление связи на границе раздела связано, наоборот, с уменьшением механических потерь вследствие уменьшения гибкости цепей в прилегающих слоях. Определение механических потерь может служить довольно быстрой качественной оценкой эффективности наполнения короткими волокнами при больших деформациях и повышенных температурах.

3.7. СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ УДАРНОЙ ВЯЗКОСТИ. ВВЕДЕНИЕ ЖЕСТКИХ И ЭЛАСТИЧНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

В разделе 3.4 отмечалась возможность существенного повышения ударной вязкости за счет пластификации. Это объяснялось тем, что в результате пластификации молекулярная структура приобретает больше свободы для поворотов вокруг валентных связей и ориентации. При этом снижается, однако, жесткость материала, что

может быть нежелательно. Если нужно повысить ударную вязкость хрупкого материала без значительного уменьшения его жесткости, то для этого существует единственный путь — создание двухфазных (многофазных) систем. Дисперсная фаза в этом случае обеспечивает освобождение энергии по одному из механизмов, описанных в разделе 3.2.

3.7.1. Повышение ударной вязкости путем введения волокнистых наполнителей

Выше уже говорилось о том, что при введении в полимерную матрицу высокомодульных волокнистых наполнителей на границе раздела фаз возникает концентрация напряжений. Причиной этого может быть просто очень большое различие в величинах модулей для матрицы и наполнителя. Концентрация напряжений возникает также в вершинах микротрещин, присутствующих на границе раздела в результате недостаточного смачивания волокон связующим. В волокнистых композиционных материалах, таким образом, возникает ситуация, при которой распространение трещин превалирует над эффектами рассеяния энергии за счет текучести в зонах, прилегающих к вершинам трещин. И все же существует способ создания волокнистых композиционных материалов, характеризующихся повышенными энергиями разрушения. Как это может быть достигнуто, иллюстрируется следующими тремя примерами.

1. В тех случаях, когда разрушение начинается в матрице, при наличии сильной межфазной связи, трещины могут прорастать через волокна. Высокая ударная вязкость композиции в этих условиях достигается только тогда, когда сами волокна обладают достаточной ударной вязкостью. Для этой цели можно использовать, например, волокна органического происхождения.

Часто в качестве наполнителей применяют пряжу или фибриллы из натуральной целлюлозы, что представляет дополнительную возможность для рассеяния энергии за счет межфибриллярного трения. Этим создается эффективное препятствие для прекращения роста появившихся трещин. Из этих соображений, а также вследствие способности таких волокон реагировать со связующим, они используются главным образом с хруп-

кими термореактивными связующими (фенольные, мочевиноформальдегидные и меламиноформальдегидные смолы).

2. Наиболее вероятный механизм разрушения композиций на основе высокомодульных, высокопрочных волокон, в особенности коротких, хаотически расположенных волокон — сдвиговые деформации на границе раздела связующего и наполнителя. При таком механизме разрушения реализуется не вся прочность, потенциально заложенная в материале. Однако при этом расходуется значительное количество энергии на вытаскивание волокон, что повышает ударную вязкость материала. С рис. 3.29 согласуется соотношение для энергии вытаскивания

$$U_{\text{вытаск}} = \overline{F}_{mff} l_c = \overline{\tau}_{mff} \pi d l_c^2 \quad (3.62)$$

Поскольку работа межфазного сдвига зависит от длины волокна, оптимум механических свойств — жесткости, прочности, ударной вязкости — реализуется при более длинных волокнах и более слабой адгезии на границе раздела. При слабой связи может повыситься ударная вязкость композиционного материала также в тех случаях, когда разрушение начинается с матрицы. Так, Кук и Гордон [29] полагают, что когда трещина подходит к границе раздела, она не пересекает далее волокно, а распространяется вдоль поверхности волокна. Интенсивность напряжений в вершине трещины при этом снижается. Такой механизм повышения ударной вязкости, по-видимому, имеет место в полиэфирных стеклопластиках.

3. Повышение ударной вязкости композиционных материалов, армированных волокнами, может быть осуществлено наиболее эффективно, если, с одной стороны, обеспечена хорошая связь на границе раздела фаз (достигается максимальная прочность), а с другой стороны, — если волокна способны освобождать энергию, которая затем расходуется на молекулярное движение (например, когда волокна покрыты термопластичным материалом в состоянии высокоэластическом или переходном от стеклообразного к высокоэластическому). При наличии прочной межфазной связи, если волокно сломается, это не обязательно вызовет дальнейшее растрескивание, так как волокно окружает гибкое покры-

тие, находящееся под сдерживающим действием жесткой матрицы. Предполагается, что такой механизм реализуется в полиэфирных и эпоксидных стеклопластиках. Повышение ударной вязкости в этом случае связывают в какой-те мере с пластифицирующим действием промотора адгезии или же с выделением из матрицы низкомолекулярных веществ [15].

3.7.2. Повышение ударной вязкости путем введения частиц каучука

Введение частиц каучука в хрупкий полимер — наиболее эффективный способ повышения его ударной вязкости. Этот метод широко используется в промышленности для улучшения противоударных качеств хрупких термопластов (например, полистирол, поливинилхлорид, стиролакрилонитрильный пластик). Предложены различные теории для объяснения усиливающего действия частиц каучука. Ввиду сложной геометрии частиц (рис. 3.33) и сложной структуры границы раздела, эти теории не могут служить основой для количественного прогнозирования свойств с разумной степенью точности.

Рассмотрим, тем не менее, некоторые аспекты выдвинутых теорий:

1. Коэффициент Пуассона для каучуков очень близок к значению 0,5, характерному для тел, не способных ни расширяться, ни сжиматься при механическом нагружении. Для хрупких термопластов это значение существенно ниже (0,35—0,40). Возможно поэтому, что при хорошей адгезии между частицами каучука и окружающей матрицей частицы каучука, благодаря их неспособности расширяться, будут поглощать значительное количество энергии (т. е. значительно возрастет энергия, необходимая для деформирования связей с частицами каучука).

Повышение ударной вязкости, таким образом, достигается в результате переноса значительной части энергии, поступающей извне, от матрицы к частицам каучука.

Смесь полимеров по существу можно рассматривать как разновидность композиционного материала. Это дает возможность, основываясь на законе смешения, опи-

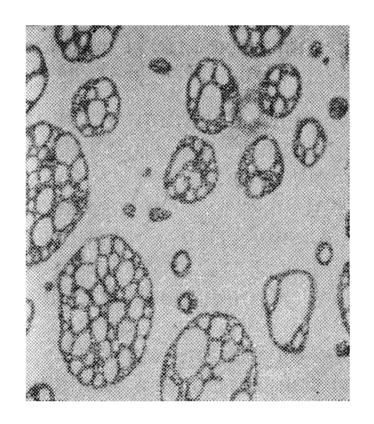
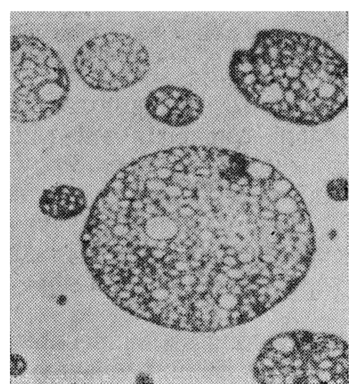
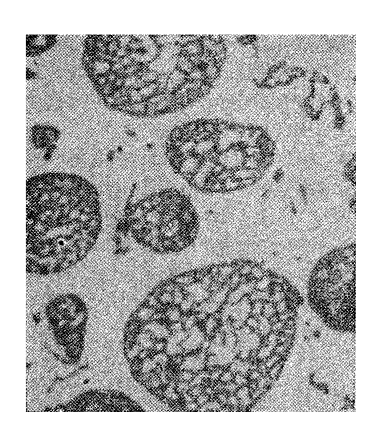
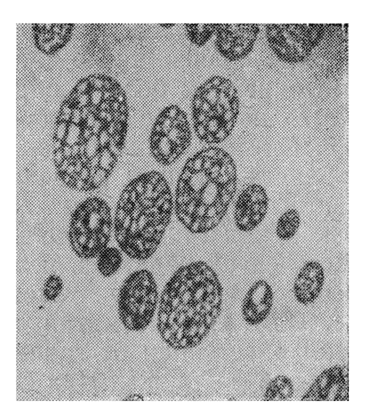





Рис. 3.33. Электронно-микроскопические снимки смесей полистирола с каучуком [35].

сать распределение накопленной энергии между матрицей и частицами каучука следующими уравнениями:

$$\frac{U_c}{(\varepsilon_v)_c} \equiv \frac{U_R\Phi_R}{(\varepsilon_v)_R} + \frac{U_m(1-\Phi_R)}{(\varepsilon_v)_m} \quad \text{Для модели с параллельной реакцией} \tag{3.63}$$

и

$$\frac{U_c}{\sigma_c} \equiv \frac{U_R\Phi_R}{\sigma_R} + \frac{U_m(1-\Phi_R)}{\sigma_m} \quad \text{Для модели с последовательной реакцией} \tag{3.64}$$

где U — накопленная энергия; ε_v — объемная деформация; σ — изотропное напряжение; Φ — объемная доля; индексы c, R, m относятся соответственно к композиционному материалу, каучуковому наполнителю, матрице.

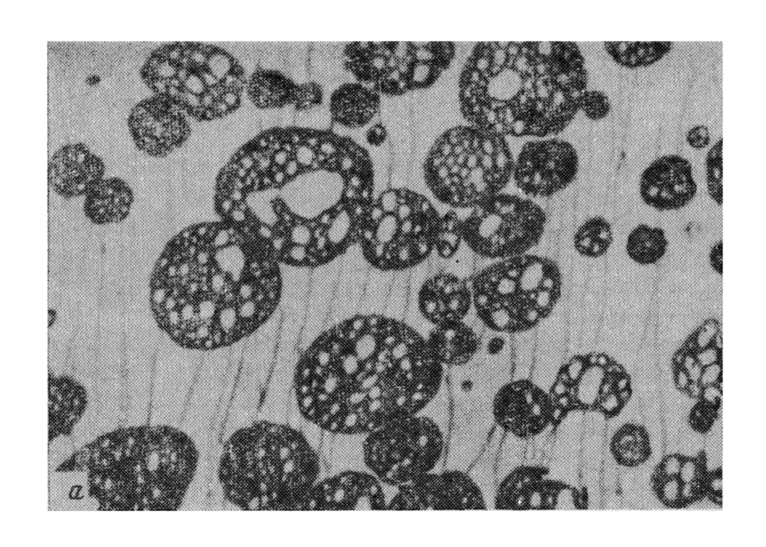
Основные величины в этих уравнениях представляют собой значения энергии, приходящейся на единицу деформации или на единицу напряжения.

Из приведенных уравнений видно, что энергоемкость смеси пластмасса — каучук в сильной мере возрастает за счет энергии, накапливаемой в каучуковой фазе, независимо от модели, выбранной для описания свойств смеси.

2. Различие в значениях модулей матрицы и каучука приводит к возникновению на границе раздела концентрации напряжений, а это способствует образованию вокруг каждой частицы каучука большого количества трещинок. На образование таких трещинок расходуется значительная часть поступающей энергии. Таким образом, чем больше число частиц каучука, распределенных в матрице, тем больше образуется микротрещин и соответственно поглощается больше энергии.

3. Смеси полимеров, выпускаемые промышленностью, в области границы раздела фаз часто содержат слой пластифицированного материала. В этом случае в межфазной области разрушение носит скорее вынужденно-эластический характер, чем хрупкий. Далее разрушение распространяется на жесткую матрицу (рис. 3.34 и рис. 3.35). Однако матрица и частицы каучука на некотором расстоянии от границы раздела не подвергаются холодной вытяжке. При этом на межфазную область извне оказывается сдерживающее действие, что способствует образованию в ней особых структур в виде трещин и тяжей (фибриллизация). В этих структурах поглощаются значительные количества энергии (см. рис. 3.35). Явление побеления, наблюдаемое при разрушении подобных композиционных материалов (матрицей является термопластичный полимер), как раз и объясняют межчастичной фибриллизацией и образованием микротрещин, что подтверждено электронно-микроскопическими исследованиями [31].

Умеренное повышение ударной вязкости, достигаемое для некоторых полимерных смесей, выпускаемых промышленностью (например, ударопрочный полистирол), можно объяснить следующими соображениями.



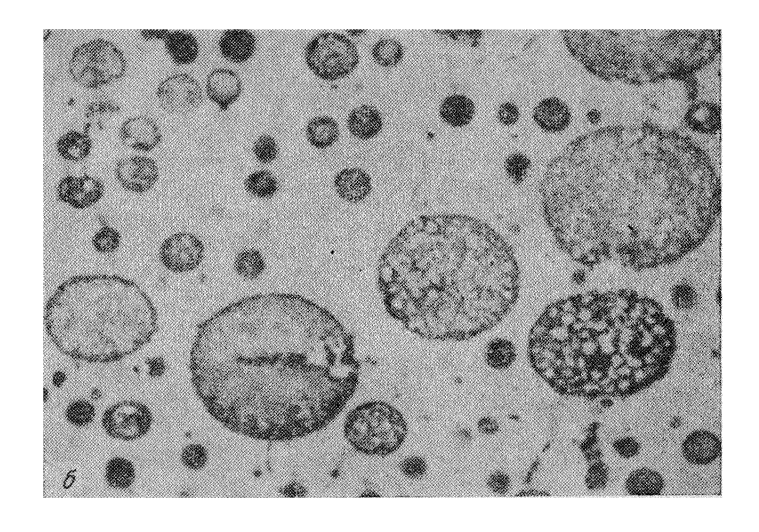


Рис. 3.34. Образование микротрещин в смесях термопластов с каучуком [36]:

а — ударопрочный полистирол; *б* — пластик АБС.

1. На границах раздела матрицы и частиц каучука реализуется сложнонапряженное состояние. В частности, в объеме каучуковых частиц и в межфазных областях могут возникать сдвиговые деформации. Это в особен-

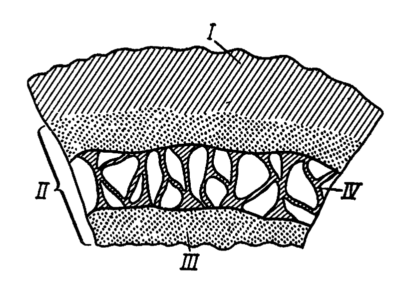


Рис. 3.35. Фибриллярная структура, возникающая на границе раздела между частицами каучукового наполнителя и полимерной матрицей [30]:

I — термопластичная матрица (ниже предела текучести); *II* — пластифицированные области; *III* — каучуковая частица; *IV* — вещество, образующее стенки микротрещин.

ности характерно для случая, когда разрушение происходит посредством медленного распространения трещин. Если межфазная связь не очень сильна, сдвиговые деформации способствуют поглощению энергии частицами каучука в процессе скорее растяжения, чем расширения. Изменение потенциальной энергии, связанное с беспрепятственным удлинением каучуковых частиц, обычно очень мало. Более того, для идеального каучука $(dE/dL)_{T,V} \to 0$. Энергетический барьер, преодолеваемый при молекулярной ориентации, также очень мал, ввиду слабого межмолекулярного взаимодействия и низких значений энергии вращения молекул вокруг валентных связей.

2. Свойства каучуковых включений не соответствуют идеальному случаю, а именно значение коэффициента Пуассона меньше, чем 0,5. Поэтому $(dV/dL)_{T,E} > 0$ и величина $(dE/dV)_{T,L}$ не так велика, как это было бы в условиях постоянства объема.

3. Остатки мономера и другие примеси могут вызывать дополнительные напряжения, способствующие растрескиванию. За счет адсорбции и абсорбции они способны снабжать вершины распространяющихся трещин большими количествами энергии. Частицы примеси мо-

гут и сами по себе служить центрами образования трещин.

4. При понижении температуры до температуры перехода каучука в стеклообразное состояние степень сжа-

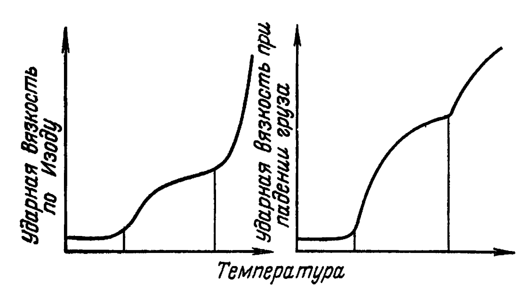


Рис. 3.36. Ударная вязкость листового ударопрочного полистирола [32].

тия матрицы и каучукового наполнителя будет разной. Это должно вызвать появление внутренних напряжений в межфазных областях (рис. 3.36).

5. Возможная агломерация частиц каучука не приводит к эффективному торможению прорастания трещин. Это объясняется тем, что в «расщелинах» хрупкой матрицы, по механизму, аналогичному механизму, обсужденному на стр. 97, образуется интенсивное пространственное поле напряжений (рис. 3.34).

3.7.3. Оценка усиливающего действия волокнистых наполнителей и каучуковых частиц

Характер и величина напряжений, которые может выдержать то или иное изделие при эксплуатации, зависит от конструкции изделия. Инженерные методы конструирования изделий из пластмасс находятся еще в зачаточном состоянии и иногда трудно решить, какой вид испытания следует применить, чтобы получить характерные данные. Широкое распространение получили испытания на ударную вязкость и динамическую усталость. В этих испытаниях используют образцы с предварительно нанесенным надрезом и без надреза.

Испытания на ударную вязкость проводят на маятниковых копрах или на установках с падающим грузом.

В первом случае обычно испытывают надрезанные образцы, а в качестве характеристики сопротивления удару служит значение энергии разрушения на единицу площади, через которую проходит трещина. Проводя испытания при ряде температур, можно сравнительно быстро оценить температуру перехода от хрупкого к вязкому (нехрупкому) поведению материала. Испытания с использованием падающего груза требуют значительного времени, поскольку в данном случае необходима статистическая оценка подобия характера разрушения при различных уровнях энергии на входе. Такие испытания проводят на образцах в виде листов или труб. Получаемые результаты характеризуют свойства материала в обычных условиях эксплуатации изделий в отсутствие концентраторов напряжений (острые углы, отверстия и т. п.). Влияние толщины в этих испытаниях не поддается оценке ввиду сложного характера распространения в образце волн напряжения. Поэтому данный метод не рекомендуется для общей оценки.

В последние годы предпринималось много усилий в направлении использования основных представлений механики прочности для оценки ударной вязкости. Для этой цели предложен ряд методов, но их сравнение между собой пока проведено не полностью. Наиболее широко применяют образцы с надрезом на одной из граней. Распространение трещины осуществляется при растяжении или изгибе образца. При полном исследовании материал следует испытывать в широком интервале температур на статическую (постоянное напряжение) и динамическую (циклическое напряжение) усталость, а также при различных скоростях деформации. Распространение трещин обычно усложняется рядом сопутствующих явлений, а именно возникновением вокруг вершины магистральной трещины микротрещин, зон текучести, а в материалах с волокнистым наполнителем — областей нарушения связи между матрицей и волокном. Это обстоятельство снижает ценность испытаний, о которых говорилось выше, но они тем не менее полезны для оценки «критических» условий распространения трещин. В случае реактопластов, наполненных короткими волокнами, указанные критические условия вполне отвечают безопасным пределам, учитываемым при конструировании изделий из таких материалов.

В подобных методах вязкость материала характеризуется фактором интенсивности критических напряжений K_{Ic}, причем индекс I соответствует раскрытию трещины в направлении нормали к плоскости трещины. В таких наиболее жестких условиях обычно и проводятся испытания.

Труднее зафиксировать начало роста трещин под действием динамических нагрузок. Поэтому обычно исследуют скорость распространения трещины при различных напряжениях (или факторах интенсивности напряжений K_I). Высокой вязкости материала будет в этом случае соответствовать медленный рост трещины.

Некоторые характерные свойства волокнистых наполнителей, используемых для армирования пластмасс, приведены в табл. 3.4—3.6.

Таблица 3.4. Характеристика волокнистых наполнителей для пластмасс

Химическая природа наполнителя	Вид наполнителя	Плотность d, кг/дм³	Удельный модуль E/d, Нм/кг·10^{-6}	Удельная прочность, $\bar{\sigma}_f/d$, Нм/кг·10^{-6}
	Непрерывные волокна			
Стекло E	Ровница, ткани	2,55	30	1,4
Стекло S	Нетканые однонаправленные наполнители	2,49	2,0	
Углерод	Элементарные нити	2,00	200—300	0,7—1,0
Бериллий	То же	1,84	150—170	1,0—1,2
Бор	»	2,59	170	1,4
	Короткие волокна (усы)			
Карбид кремния	Волокна, вата*	3,15	200—300	2—6
Нитрид кремния	—	3,2	100	1—3
Оксид алюминия	Волокна, маты, бумага	3,9	150—600	3—8
Оксид бериллия	—	1,8	300	4—8
Асбест	Волокна, маты, войлок	2,5—3,0	40—60	0,5—1,0

* Диаметр волокна 1—10 мкм, длина 20—1000 мкм.

Таблица 3.5. **Волокнистые наполнители, обеспечивающие высокую ударную вязкость**

Химическая природа наполнителя	Вид наполнителя	Коэффициент упрочнения*
Хлопок	Ткани	10—20
Асбест	Ткани и маты	10—30
Найлон	Ткани	10—20

* Коэффициент упрочнения—отношение ударной вязкости композиционного материала к ударной вязкости исходного полимера.

Таблица 3.6. **Наполнители в виде коротких волокон (чешуек), обеспечивающие среднюю жесткость и прочность**

Химическая природа наполнителя	Вид наполнителя	Примечания
Стекло Е	Рубленая ровница	Необходима химическая обработка поверхности
Асбест	Волокна стандартного сортамента	Трудно диспергируется, поглощает влагу
Слюда	Чешуйки	Плохая смачиваемость и слабая адгезия
Стекло	Чешуйки	—

Ниже приведены целлюлозные наполнители в виде коротких волокон, обеспечивающие средние значения ударной вязкости:

Наполнитель	Примечания
Хлопковые очесы и обрезки ткани	Применяются главным образом в фено- и аминопластах
Бумажная и древесная пульпы	Сильно поглощают воду
Волокна и ткани из искусственного шелка	
Джутовые, конопляные, сизальные нити	

Наполнители в виде дисперсных частиц обычно обеспечивают слабое усиление и применяются в основном для снижения стоимости материала.

Ниже перечислены некоторые наполнители этого типа:

Наполнитель	Примечания
Тальк Тонкоизмельченный кремнезем Каолин	Слабое усиление
Карбонат кальция Мел Бариты	Снижение стоимости материала

ЛИТЕРАТУРА

1. *Vincent P. I.* "Polymer", 1971, v. 12, p. 534.
2. *Ferguson R. J., Williams J. G.* "Polymer", 1973, v. 14, p. 103.
3. *Einrich F. R.* Applied Polymer Symposium 1, "High speed testing", V. V. Interscience, 1965.
4. *Bikerman J. J.* SPE Trans., 1964, v. 4, p. 267.
5. *Wurstlin F.* Koll.-Z., 1957, 33, S. 1.
6. *Leuchs O.* "Kunststoffe", 1965, Bd. 46, S. 12.
7. *Selker M. L., Winspear G. G., Kemp A. R.* Ind. Eng. Chem., 1942, v. 34, p. 157.
8. *Clash R. F. jr., Berg R. M.* Ind. Eng. Chem., 1942, v. 34, p. 1218.
9. *Nielson E. L.* Mechanical Properties of Polymers. Reinhold, 1965, p. 168.
10. *Frissel W. J.* Mod. Plast., May, 1961, v. 38, p. 232—238.
11. *Doolittle A. K.* J. Polymer Sci., 1947, v. 2, № 2; p. 121.
12. *Ghersa P.* Mod. Plast., October, 1958, v. 36, № 2, p. 135.
13. *Jackson W. J., Caldwell J. R.* J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, p. 211—244.
14. *Horsely R. A.* British Plastics Convention. London, 11th—17th July, 1957.
15. *McCullough (Rev.)* R. L. Concepts of Fibre-Resin Composites. Dekker, 1971.
16. *Shaffer B. W.* Materials Properties of Reinforced Plastics, SPE Trans., SPI, 1964, v. 4, p. 267.
17. *Calcote L. R.* The Analysis of Laminated Composite Structures. Van Nostrand—Reinhold, 1969.
18. *Ashton J. E., Halpin J. C., Petit P. H.* Primer on Composite Materials: Analysis, Technomic Publishing Co.
19. *Kelly A., Davies G.* Metall. Rev., 1965, v. 10, № 37.
20. *Nielson L. E., Chen P. E.* J. Mater., J. M. L. S. A., 1968, v. 3, № 2, p. 352—358.
21. *Halpin J. C.* J. Comp. Mat., October, 1969, v. 3, p. 732.
22. *Mascia L., Davies I. J.* Second International Conference on Asbestos Materials, Louvain University, September, 1971.
23. *Bodner A. R., Lifshitz H.* Mechanics of Composite Materials, Fifth Symposium on Naval Structural Mechanics, May, 1967, p. 663.
24. *Hashin Z.* Mechanics of Composite Materials, Fifth Symposium on Naval Structural Mechanics, May, 1967, p. 213.
25. *Eilser H.* Koll.-Z., 1941, Bd. 97, S. 313.

26. *Nicholais L., Driol E., Landel R. F.* "Polymer", 1973, v. 14, p. 21—25.
27. *Hartlen R. C.* 25th SPI Technical Conference. Reinforced Plastics/Composites Division Sect. 16B, 1970, p. 1—9.
28. *Mascia L., Richards P.* University of Aston in Birmingham (unpublished data).
29. *Gordon J.* The New Science of Strong Materials. Pelican, p. 14.
30. *Strella S.* Appl. Polymer Symp., 1968, v. 7.
31. *Bucknall C. B.* Brit. Plast., November, 1967, p. 118—120.
32. *Bucknall C. B., Smith R. R.* "Polymer", 1965, v. 6, p. 437.
33. Modern Plastics Encyclopaedia, McGraw-Hill, 1968.
34. Encyclopaedia of Polymer Science and Technology, Interscience.
35. *Keskkula H.* Polyblends and Composites, Appl. Polymer Symp. v. 15, p. 58.
36. Polymer Science. Ed. by A. D. Jenkins. Amsterdam, North-Holland Publishing Co., 1972.
37. *Bucknall C. B.* Brit. Plast., November, 1967, v. 40, p. 119—120

Глава 4

МОДИФИКАТОРЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ

Поверхностные свойства полимеров играют значительную роль в основном в трех группах явлений:

трение и износ;

адгезия к металлам и другим субстратам в слоистых композиционных изделиях;

поверхностная электропроводность.

Поверхностные свойства полимеров во всех случаях зависят от таких факторов, как состояние поверхности (шероховатость), полярность химических групп и наличие особого пограничного слоя, состоящего из постороннего материала.

Вводимые добавки как раз и служат для того, чтобы повлиять на какой-либо из трех перечисленных факторов.

4.1. ДОБАВКИ, УВЕЛИЧИВАЮЩИЕ ШЕРОХОВАТОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ

Часто требуется повысить шероховатость поверхности пластмассы (на микроскопическом уровне) для ослабления контакта с другими компонентами или для рассеяния отражаемого света с целью снижения поверхностного блеска (см. гл. 5). Такой эффект можно получить введением в полимер тонких частиц — жестких или каучукоподобных. Нерегулярность поверхности возникает в результате микроразрывов или различной степени релаксации и усадки в разных точках поверхности соприкосновения расплава с металлом в процессе переработки. Шероховатость поверхности требуется, например при изготовлении упаковочной пленки. Шероховатость противодействует слипанию двух поверхностей пленки, когда она находится под давлением.

В добавках, предотвращающих слипание пленки, используются частицы очень малых размеров (диаметром

0,01—0,1 мкм), например тонкоизмельченный кремнезем.

Для этой цели иногда используются каучуковые частицы. Введение каучуковых частиц в термопласты с целью повышения ударной вязкости обычно дает матовый оттенок поверхности. Последний является результатом различной степени усадки и релаксации в различных точках расплава. Одновременно предотвращается слипание листов, изготовленных из таких материалов.

4.2. ДОБАВКИ, ОБРАЗУЮЩИЕ ОСОБЫЙ ПОГРАНИЧНЫЙ СЛОЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛАСТМАССЫ

Образование пограничного слоя на поверхности пластмассы в результате проступания добавки из объема нашло полезное применение в промышленности. Такие пограничные слои предназначены для снижения трения и износа и уменьшения возможности образования электростатических зарядов.

4.2.1. Твердые смазки

Твердая смазка эффективно снижает трение и износ в таких изделиях, как подшипники, втулки и т. п. Твердая смазка как бы состоит из микроскопических роликовых подшипников. Поскольку смазка обладает меньшей когезией и более низкой сдвиговой прочностью, чем соприкасающиеся материалы, она служит подушкой для трущихся поверхностей.

Внешние смазки, обычно используемые при переработке, функционируют лишь короткое время, после чего легко удаляются с поверхности.

В промышленности широко применяются пластмассы, армированные волокнами. В таких материалах ввиду присутствия осколков волокон внешние смазки не могут создать достаточно толстого слоя, необходимого для уменьшения износа. В этих условиях на границе раздела необходимы довольно крупные частицы смазки. В настоящее время для этой цели применяют порошки дисульфида молибдена, графита и политетрафторэтилена. Эти порошки используются не только для армированных, но и ненаполненных пластмасс.

4.2.2. Антистатики

Статическое электричество обычно возникает, когда две поверхности, первоначально находившиеся в близком контакте, затем отодвигаются друг от друга. Количество скопившегося электричества зависит от скорости возникновения зарядов и одновременно от скорости их удаления (утечки).

Скорость возникновения зарядов на поверхности может быть несколько снижена за счет уменьшения первоначального контакта. Скорость утечки зарядов можно существенно увеличить, если поверхность сделать электропроводящей, например путем образования ионного пограничного слоя. Последний возникает за счет миграции к поверхности частиц специальных ионогенных добавок, в результате поглощения атмосферной влаги, способных образовывать электропроводящие мостики.

Такие добавки называются антистатическими агентами, или антистатиками. В качестве антистатиков обычно применяют следующие соединения:

азотсодержащие соединения (длинноцепные амины, амиды или соли четвертичных аммониевых оснований, например стеарамидпропилдиметил-2-оксиэтиламмоний нитрат);

сульфокислоты и алкиларилсульфонаты;

многоатомные спирты и их производные;

производные фосфорной кислоты, например кислые дидодецилфосфаты;

производные полиэтиленгликоля, например гексадециловые эфиры полиэтиленгликоля.

Важными характеристиками антистатических добавок являются их молекулярная масса и полярность, так как они определяют скорость диффузии добавок, а следовательно, их эффективность и срок службы. Неорганические соли, содержащие большое число ионов, например LiCl, обеспечивают вначале сильное антистатическое действие, однако выщелачиваются из системы при хранении. Отсюда видно, что для достижения оптимальных значений эффективности добавки и срока ее службы необходим определенный баланс между совместимостью и диффузионной способностью добавки.

Процесс утечки зарядов подчиняется экспоненциальному уравнению [1]:

$$V_t = V_0 e^{-t/RC} \text{ или } \lg \frac{V_t}{V_0} = -0{,}434 \frac{t}{RC} \quad (4.1)$$

Процесс утечки оценивается временем τ, в течение которого величина заряда уменьшается в e раз. Эту характеристику можно определить путем измерения поверхностного сопротивления *. Хорошие антистатические свойства соответствуют значению τ порядка долей секунды.

Таблица 4.1. **Связь между удельным поверхностным сопротивлением и антистатическими характеристиками [1]**

lg R, Ом	τ, с	Антистатическая защита
13	>30 (мин)	Отсутствует
12—13	10—30 (мин)	Слабая
11—12	10—30	Средняя
10—11	0,01—10,8	Хорошая
8	<0,01	Отличная

Взаимосвязь между антистатическими свойствами и удельным поверхностным сопротивлением видна из табл. 4.1.

4.3. ДОБАВКИ, ИЗМЕНЯЮЩИЕ ПОЛЯРНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ

Полярность поверхности материала в отсутствие пограничного слоя можно изменить путем обогащения участков, прилегающих к поверхности, добавками, полярность которых существенно отличается от полярности основного материала.

Такое положение достигается в том случае, если добавка хорошо совмещается с полимером, не выкристаллизовывается на поверхность и не растворяется в поглощаемой влаге. Из сказанного следует, что такие добавки существенно отличаются от обычных внешних смазок или от антистатиков.

* В уравнении (4.1) приняты обозначения: V_0 — начальный потенциал; V_t — потенциал для времени t; R — сопротивление; C — емкость. Введя $RC=\tau$ и полагая $t=\tau$, получим $V_0/V_t=e$.—*Прим. перев.*

4.3.1. Промоторы адгезии

В промышленности широко применяется сочетание пластмасс с неорганическими и другими субстратами. В качестве примеров можно привести пленки сэндвичевой конструкции, слоистые материалы полимер — бумага или полимер — металл, полимерные пленки для сварки термопластов и т. п. Можно ожидать, что адгезия пластмасс к другим субстратам будет зависеть главным образом от химических связей, присутствующих на поверхности раздела.

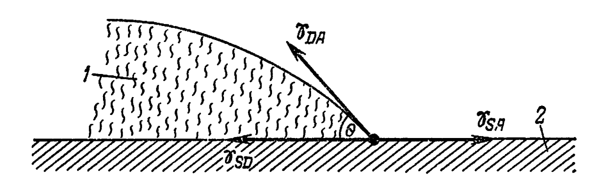


Рис. 4.1. Смачивание твердого субстрата телом, способным к значительным деформациям:
1 — деформируемый материал; *2* — твердый субстрат.

На практике приходится принимать во внимание такие факторы, как степень смачивания или плотность контакта двух поверхностей и наличие адсорбированных посторонних веществ, образующих промежуточный слой между двумя поверхностями.

Промоторы адгезии должны снижать поверхностное натяжение между полимером и субстратом или повышать силы взаимодействия поперек границы раздела. Это можно легко проиллюстрировать исходя из классической теории смачивания.

Элемент сильно деформируемого материала, контактирующего с жестким субстратом, образует с ним угол θ (рис. 4.1). Проведя сложение сил γ поверхностного натяжения, действующих в плоскости раздела, имеем

$$\gamma_{SD} + \gamma_{DA} \cos\theta = \gamma_{SA} \tag{4.2}$$

и, следовательно

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{SD}}{\gamma_{DA}} \tag{4.3}$$

где S — субстрат; D — деформируемое тело; A — третья фаза.

Покрытие субстрата деформируемым телом (например, полимер — промотор адгезии в качестве промежуточного слоя) будет наибольшим при стремлении θ к нулевому значению. Для уменьшения θ, в свою очередь, необходимо уменьшить величину γ_{SD}, т. е. поверхностное натяжение между полимерным промежуточным слоем и субстратом.

Если субстрат обладает высокой полярностью (неорганическое вещество, целлюлоза), а полимер неполярен (например, полиолефины), увеличение смачивания и межфазной связи можно обеспечить введением в полимер совместимых полярных добавок, содержащих карбоновую кислоту, амины, амиды или уретановые группы. Для увеличения смачивания необходимо, чтобы полимер у границы раздела был значительно пластифицирован (легко деформировался). Для осуществления хорошей связи важно, чтобы полярные группы добавки выстраивались параллельно полярным группам субстрата. В обоих случаях предпочтительно использовать низкомолекулярные вещества, так как они обладают относительно высокой растворимостью и легко мигрируют к поверхности. Кроме того, эти вещества обладают более низкой конформационной энергией, что облегчает ориентирование полярных групп относительно поверхности субстрата.

Однако если на границе раздела образуются полимолекулярные слои, то прочность их на сдвиг ниже, чем двух соседних материалов, в результате чего прочность связи оказывается недостаточной. Поэтому концентрация и относительная совместимость таких добавок могут принимать критические значения. Для термопластов, поскольку они обычно используются с субстратами при повышенных температурах, в качестве промоторов адгезии следует выбирать вещества, действующие прежде всего как высокотемпературные пластификаторы. Например, для полиэтилена с металлическим субстратом хорошим промотором адгезии служит стеариновая кислота.

4.3.2. Промышленные промоторы адгезии

Во многих случаях вещества, обычно используемые для повышения адгезии, аналогичны веществам, служащим для улучшения межфазной связи в композицион-

ных материалах (см. гл. 3). Но есть и другие промоторы адгезии, применение которых приобретает все большее значение в промышленности.

1. *Фосфорсодержащие соединения.* Эти соединения специально предназначены для улучшения адгезии между полимерами и металлическими субстратами. Это объясняется их способностью образовывать с металлическими ионами координационные комплексы (хелатные соединения).

2. *Кислоты.* Применяют ряд кислот, включая стеариновую, салициловую кислоту и *п*-хлорфенилзамещенные жирные кислоты [2].

3. *Амины.* Из аминов наиболее широко применяют производные пиперидина [1], в которых полярные аминные группы не испытывают стерических препятствий и могут поэтому легко ориентироваться относительно поверхности субстрата.

4. *Титанаты.* Титанаты способствуют адгезии к стеклам и металлам. Предполагается [2], что механизм их действия сводится к координационным реакциям с субстратом:

```
      OR         OR         OR
      |          |          |
~ —Ti—O—Ti—O—Ti—O— ~
      |          |          |
      O          O          O
      |          |          |
~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~
```

4.4. ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ МОДИФИКАТОРОВ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ

Модификация поверхностных свойств всегда сопровождается изменением поверхностной свободной энергии, независимо от того, увеличивается шероховатость поверхности, ее полярность или гидрофильность.

В каждом таком случае контактный угол, который капля воды будет образовывать с поверхностью, чувствителен ко всем изменениям, возникшим в результате введения добавок. Контактный угол при этом должен снижаться.

Измерение контактного угла производится при помощи перемещаемого микроскопа, окуляр которого снаб-

жен угломером. По определению Венцеля [3], фактор шероховатости поверхности r равен следующему отношению:

$$r = \frac{\text{Истинная площадь поверхности}}{\text{Кажущаяся площадь поверхности}}$$

Величина r связана с контактным углом соотношением

$$\cos \theta_r = r \cos \theta \tag{4.4}$$

где θ и θ_r — контактные углы на гладкой и шероховатой поверхности соответственно.

Этот метод можно использовать, в частности, при подборе добавок, предназначенных для предотвращения слипания.

В то же время шероховатость поверхности оказывает влияние на ее светоотражающие свойства. В связи с этим шероховатость оценивают по снижению интенсивности отражаемого света, падающего на поверхность от источника под углом 45°.

Эффективность модификатора поверхностных свойств оценивается в конечном счете по тому, как он в действительности выполняет свою «функцию». Так, адгезионные свойства оценивают путем измерения прочности на раздир, антистатические свойства — измерением поверхностного электрического сопротивления и, наконец, трение и износостойкость соприкасающихся поверхностей — общеизвестными методами, в которых используются скользящие детали и устройства для абразивного износа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Encyclopaedia of Polymer Science and Technology. V. 2. Interscience, 1965, p. 213.
2. *Skeist I.* Reviews in Polymer Technology. V. 1. Dekker, 1972, p. 19.
3. *Kaelble D. H.* Treatise on Adhesion and Adhesives. Ed. by R. L. Patrick. V. 1. Edward Arnold, 1967, p. 175.

Глава 5

МОДИФИКАТОРЫ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Оптические свойства материалов составляют предмет специальной, довольно сложной дисциплины, и в этой книге они детально не рассматриваются. Мы касаемся лишь некоторых основных положений, имеющих важное значение для промышленности пластмасс с точки зрения улучшения внешнего вида пластиков.

Эстетический вид изделий зависит от двух факторов — реакции на видимый свет (имеются в виду длины волн в пределах от 400 до 700 нм) и геометрической формы, в том виде как она изображается на сетчатке глаза и осмысливается мозгом человека.

Оптические свойства, определяющие эстетические качества изделий из пластмасс, связаны со способностью пропускать и отражать падающий на них свет и с цветом.

5.1. ПРОПУСКАНИЕ СВЕТА ПЛАСТМАССАМИ

Материал считается прозрачным, если при прохождении через него белый свет не претерпевает существенных изменений. Степень пропускания света зависит от условий отражения света с поверхности, в свою очередь определяемых показателем преломления материала и углом падения света.

Интенсивность отражения света I_r выражается уравнением Френеля [1]

$$I_r = \frac{1}{2}\left[\frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)} + \frac{\operatorname{tg}^2(i-r)}{\operatorname{tg}^2(i+r)}\right] I_i \qquad (5.1)$$

где I_i — интенсивность падающего света; i — угол падения; r — угол преломления.

Если свет падает перпендикулярно к поверхности ($i=0$), то в этом случае интенсивность пропускаемого

света I_{tr} описывается следующим простым уравнением:

$$I_{tr} = \left[1 - \frac{(n_D - 1)^2}{(n_D^2 + 1)}\right] I_i \qquad (5.2)$$

где $n_D = \sin i/\sin r$ — показатель преломления.

Пропускание света зависит также от количества света, рассеиваемого внутри и на поверхности материала. Рассеяние света происходит в результате беспорядочного отражения от неровностей на поверхности и от мелких включений и пустот, имеющихся внутри материала. Кроме того, изменение направления света связано с его прохождением через среды с различными значениями показателя преломления.

При повышении температуры полимерных смесей (например, полиакрилатов и поливинилхлора) показатель преломления для двух фаз изменяется в широких пределах. Это может привести к нарушению оптической ясности (рис. 5.1). Так, при выходе из фильеры экструдат упомянутой смеси часто выглядит мутным, хотя при соответствующем охлаждении вновь становится прозрачным.

В общем случае рассеяние света зависит от размера центров рассеяния. Оно больше, когда эти размеры того же порядка, что длина волны падающего света [2]. Рассеяние достигает максимума, если размер частиц составляет около половины длины волны света (т. е. 200—400 нм), и быстро уменьшается, когда размер рассеивающих центров становится существенно меньше, чем длина волны света (рис. 5.2).

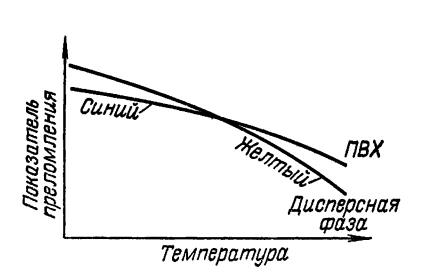


Рис. 5.1. Температурная зависимость показателей преломления дисперсной фазы и матрицы.

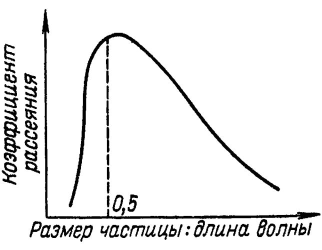


Рис. 5.2. Влияние на рассеяние света отношения размера частиц TiO_2 к длине волны.

Для гомогенных материалов или в том случае, если внутренние центры рассеяния намного меньше длины волны света, интенсивности падающего, рассеиваемого, поглощаемого и проходящего света связаны между собой простым соотношением [3]:

$$I_i = I_{sc} + I_{abs} + I_{tr} \tag{5.3}$$

где I_i — интенсивность падающего света; I_{sc} — интенсивность света, рассеиваемого на поверхности; I_{abs} — интенсивность поглощаемого света; I_{tr} — интенсивность пропускаемого света.

Можно ввести коэффициент пропускания света (T), определяемый следующим образом:

$$T = \frac{I_{tr}}{I_i} = 1 - F_{cbs} - F_{sc} \tag{5.4}$$

где F_{abs} и F_{sc} — доли потерь за счет поглощения и поверхностного рассеяния соответственно.

Рассеяние света может происходить не только с поверхности, на которую свет падает (рассеяние в обратную сторону — назад), но и с противоположной поверхности (рассеяние вперед) (рис. 5.3), так что

$$I_{sc} = I^b_{sc} + I^f_{sc} \tag{5.5}$$

Таким образом

$$[I_{tr}]_{tot} = I_{tr} + I^f_{sc} \tag{5.6}$$

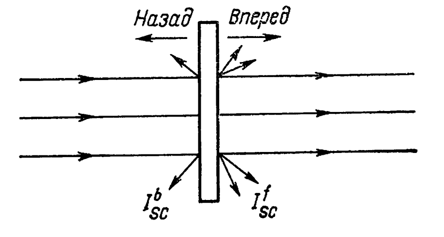


Рис. 5.3. Рассеяние света на поверхности прозрачных материалов.

а доля света, рассеиваемого вперед, может быть выражена формулой

$$X^f_{sc} = \frac{I^f_{sc}}{[I_{tr}]_{tot}} \tag{5.7}$$

При рассматривании какого-либо предмета сквозь лист или пленку из пластмассы часто наблюдают снижение контрастности. В тех случаях, когда источник осве-

щения находится на той же стороне листа, что и предмет, эффект объясняется рассеянием света вперед («наружное помутнение»). Если же источник света находится со стороны наблюдателя, то в этом случае снижение контрастности связано с комбинированным влиянием рассеяния назад и рассеяния вперед («белесоватость»).

Следует отметить, что даже в отсутствие заметного внутреннего рассеяния света размеры рассеивающих центров на поверхности (т. е. шероховатость поверхности) могут существенно влиять на оптические свойства пластмассы.

Большие неровности на поверхности способствуют лучшему разрешению тонких деталей предмета при рассматривании его через пластмассу. Это явление, часто наблюдаемое в промышленности упаковочных материалов, связано с рассеянием света вперед под малыми углами (1—1,5°). Что же касается упомянутых эффектов наружного помутнения и белесоватости, то они являются результатом рассеяния света от тонких неровностей под большими углами ($>2,5°$) к поверхности.

5.2. ЦВЕТ ПЛАСТМАСС

Цвет возникает в результате поглощения некоторой части спектра видимого света. Поглощение света веществом связано с передачей энергии электромагнитной волны электронам, содержащимся в веществе (речь идет о дополнительной энергии сверх «основного» энергетического уровня электрона). Когда весь спектр белого света поглощается материалом, последний выглядит черным. Если поглощается только часть спектра и при этом рассеяние света невелико, то в этом случае материал является цветным, прозрачным. Цвет в этом случае определяется длинами волн пропускаемого света.

Если непоглощенная часть спектра рассеивается внутри материала, последний становится цветным, непрозрачным. Цвет в этом случае соответствует длинам волн непоглощенного света, хотя на практике часто наблюдается более сложная реакция материала, приводящая к изменению ожидаемой цветности. Ниже приведены интервалы длин волн, соответствующие основным спектральным цветам видимого света:

Спектральный цвет	Длины волн, нм	Спектральный цвет	Длины волн, нм
Красный	750—610	Зеленый	555—510
Оранжевый	610—590	Сине-зеленый	510—480
Желтый	590—575	Синий	480—450
Желто-зеленый . . .	575—555	Фиолетовый	450—400

5.3. БЛЕСК ПОВЕРХНОСТИ ПЛАСТМАСС

Блеск возникает при отражении света от гладких поверхностей, т. е. при отсутствии центров рассеяния. В больших частицах с гладкой поверхностью (например, в форме чешуек) может происходить внутреннее отражение, что создает перламутровый оттенок. Блеск можно определить как отношение интенсивности света, отраженного в пределах определенного пространственного угла ω вокруг направления отражения, к интенсивности падающего света

$$G = \frac{(I_r)\,\omega}{I_i} \qquad (5.8)$$

В практических измерениях обычно применяют угол $\omega = 45°$.

5.4. ДОБАВКИ, ИЗМЕНЯЮЩИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОПУСКАНИЯ СВЕТА

Показатель преломления света в различных пластмассах находится в пределах от 1,45 до 1,70, а коэффициент пропускания, в отсутствие рассеяния, составляет 80—90%. Аморфные полимеры обычно имеют «хорошие» характеристики пропускания света. Кристаллические полимеры, наоборот, обнаруживают внутреннюю мутность, что можно объяснить различием в показателях преломления для сферолитов (эти частицы часто больше длины волны света) и аморфных участков. Кристаллические участки и аморфные домены имеют одинаковую химическую структуру, и единственным фактором, ответственным за различие в показателях преломления, является плотность. Характеристики пропускания света, действительно, определяются главным образом разностью плотностей (табл. 5.1).

В кристаллических полимерах с размером сферолитов больше длины волны света имеет также значение внутреннее рассеяние света с поверхности сферолитов.

Таблица 5.1. **Связь между пропусканием света и разностью плотностей кристаллических и аморфных областей**

Материал	Плотность кристаллических областей	Плотность аморфных областей	Способность к пропусканию света
Полиэтилен	1,01	0,84	Непрозрачный или полупрозрачный
Полипропилен	0,94	0,836	Полупрозрачный
Поли-3-метилбутен-1	0,90	0,836	Полупрозрачный или прозрачный
Поли-4-метилпентен-1	0,83	0,83	Прозрачный

Естественный цвет полимеров варьируется в широких пределах от прозрачных аморфных до белых непрозрачных высококристаллических полимеров (например, полиэтилен высокой плотности, полиацетали и др.) и до желто-янтарных полимеров на основе фенольных соединений. В последнем случае цвет обусловлен наличием хиноидных структур, образуемых в процессе полимеризации и при хранении. Желтый оттенок возникает также при переработке и старении материалов, содержащих сопряженные двойные связи и кетонные карбонильные группы (см. гл. 6).

Существует целый ряд способов повышения степени пропускания белого света полимерами:

1) снижение степени кристалличности;

2) образование модифицированных кристаллов с минимальной плотностью в случае полиморфных полимеров (например, стереорегулярной структуры);

3) уменьшение размеров сферолитов до значений меньше длины волны света;

4) поглощение света в желто-янтарной области спектра (575—625 нм) и последующее его испускание в невидимой области.

В настоящее время известно ограниченное число добавок, способствующих увеличению степени пропускания белого света пластмассами. Сюда относятся «структурообразователи» — добавки, способствующие возникновению большого числа центров, вокруг которых происходит образование сферолитных структур. Чем больше число таких центров, тем меньше средний размер сферолитов. Применяются также так называемые «осветли-

тели», которые маскируют некоторые виды пожелтения, возникающие в процессе переработки. Осветлители представляют собой флуоресцентные органические вещества, поглощающие ультрафиолетовую радиацию (около 300—400 нм) и затем испускающие ее в нижнем конце спектра видимого света (около 450—550 нм).

Некоторые оптические осветлители и структурообразователи приведены ниже:

Оптические осветлители	Структурообразователи
Бензосульфоновые и сульфонамидные производные 4-нафтолтриазолилстильбена	Бензоаты натрия, калия, лития
Винилен-бис-бензоксазолы 4-Алкил-7-диалкиламинокумарины и другие производные	Тонкодисперсный порошок (размер частиц ниже 40 нм) неорганического вещества, например глины, кремнезема и др.

Чтобы придать цвет пластмассе без существенного изменения прозрачности, применяют добавки, способные поглощать нежелательные длины волн видимого света и пропускать — остальные. Такие добавки должны либо совмещаться с полимером, либо вводиться в виде тонкодисперсных частиц, с тем чтобы не служить центрами рассеяния света.

Такие вещества называются красителями. Обычно это органические вещества, причем показатели преломления красителя и пластмассы различаются не очень сильно. В этом случае размер частиц, даже если они не растворяются в полимере, мало влияет на характеристики прохождения света [4].

Существуют очевидные экономические и технические трудности для производства широкого ассортимента красителей, охватывающего все возможные оттенки цветов. Общепринято поэтому использовать смеси красителей.

Опыты по смешению цветов показали, что распространенные цвета могут быть получены смешением (сложением) трех «первичных» цветов — красного, синего и зеленого. Каждый первичный цвет занимает одну треть спектра [5], и их сложение в одинаковых долях дает белый свет. Сумма двух из них никогда не дает третьего первичного цвета.

Комбинирование первичных цветов для получения нового цвета представляет собой аддитивный процесс и поэтому называется «аддитивным смешением цветов». При сложении попарно двух первичных цветов в одинаковых количествах получаются следующие новые цвета:

красный + синий = пурпурный
красный + зеленый = желтый
синий + зеленый = голубой

Полученные новые цвета называются «вторичными».

Аддитивное смешение цветов можно представить графически (рис. 5.4) в виде цветового треугольника [6]. Вершины треугольника соответствуют трем первичным цветам. Центр треугольника отвечает белому цвету, так как он получен сложением одинаковых количеств трех первичных цветов. Любая точка *C* треугольника изображает некоторый цвет, образуемый в результате сложения количеств *a*, *в* и *c* синего, красного и зеленого цветов соответственно. Что касается «чистых» спектральных цветов, то они не могут быть получены сложением трех первичных цветов *. Кривая для спектральных цветов (рис. 5.4) расположена вне треугольника.

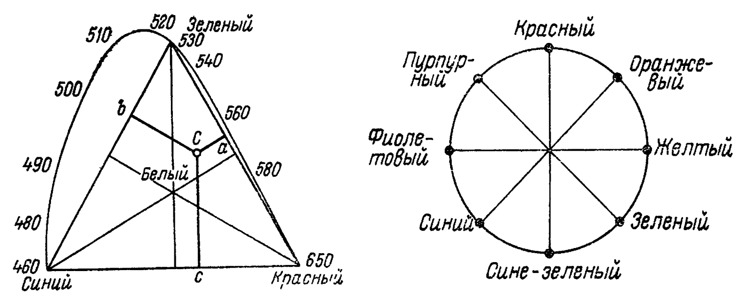


Рис. 5.4. Цветовой треугольник.

Рис. 5.5. Круг цветности.

Дело в том, что помимо смешения цветов путем их сложения (аддитивное смешение) существует и другой метод смешения, основанный на вычитании цветов (суб-

* В этом случае один или два первичных цвета должны вычитаться. — *Прим. перев.*

трактивное смешение). Оказывается, что комбинированием вторичных цветов можно, в свою очередь, получить новые цвета. Если, учитывая это обстоятельство, производить вычитание, то можно таким образом прийти к исходному цвету. Например, пурпурный и желтый образуют красный цвет, так как красный и только красный может пропускаться обоими этими цветами.

При использовании трех вторичных цветов, каждого в отдельности или парами (в одинаковых количествах), образуется шесть цветов (табл. 5.2 и 5.3).

Таблица 5.2. **Вторичные цвета [5]**

Видимый вторичный цвет	Пропускаемый свет	Поглощаемый свет
Пурпурный	Синий и красный	Зеленый
Желтый	Красный и зеленый	Синий
Голубой	Зеленый и синий	Красный

Таблица 5.3. **Смесь вторичных цветов [5]**

Смесь	Пропускаемый свет (видимый цвет)	Поглощаемый свет
Пурпурный + желтый	Красный	Зеленый + синий
Желтый + голубой	Зеленый	Синий + красный
Голубой + пурпурный	Синий	Красный + зеленый
Пурпурный + желтый + голубой	Черный	Красный + зеленый + +синий

Применяя их в различных долях, можно получить полный круг цветности, включающий разные «цветовые тона» (рис. 5.5).

На рис. 5.6 представлена пространственная диаграмма, учитывающая качество цвета (цветовой тон) и количество (яркость, светлота) цвета. Сделав любой из рассмотренных цветов более тусклым путем добавления соответствующей доли черного цвета, образуют «третичный» цвет. Три вторичных цвета в одинаковых количествах производят черный цвет. Поэтому для получения более тусклого оттенка необходимо добавить некоторое количество одного или двух вторичных цветов, так что-

бы в окончательной смеси были представлены все три вторичных цвета (табл. 5.4).

Получение более светлого оттенка достигается путем добавления некоторого количества белого цвета или же уменьшения количества каждого вторичного компонен-

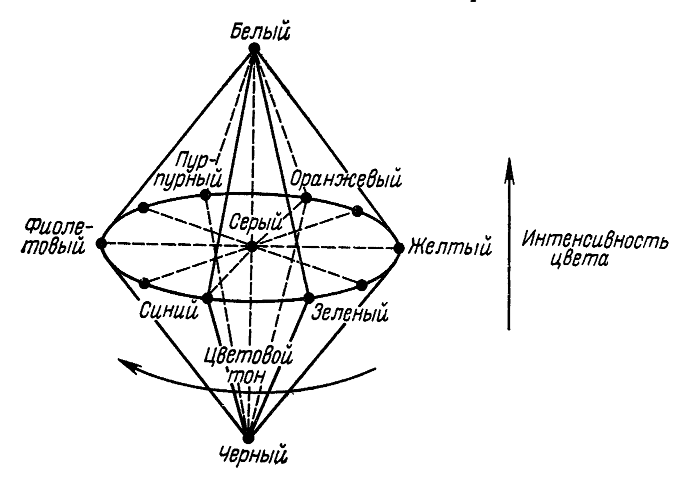


Рис. 5.6. Пространственная диаграмма цветности по Манселлу.

Таблица 5.4. **Третичные цвета** [5]

Исходные цвета	Промежуточный цвет	Цвет, вызывающий потускнение (прибавляется в небольших количествах)	Окончательный цвет
Пурпурный + желтый	Красный	Голубой	Каштановый
Желтый	Желтый	Голубой+пурпурный	Коричневый
Желтый + голубой	Зеленый	Пурпурный	Оливковый
Голубой + пурпурный	Синий	Желтый	Темно-синий

та в смеси, но без изменения их относительного содержания. Для подбора красителя можно руководствоваться данными табл. 5.2, 5.3 и 5.4.

По способности к растворению красители для пластмасс делятся на две категории [7]: спирторастворимые

(в спиртах, кетонах, простых и сложных эфирах) и маслорастворимые (в ароматических соединениях, содержащих аминные, азотные группы и др.). Выбор красителя для данной полимерной системы проводится с учетом растворимости красителя и полимера в одном из упомянутых растворителей. Типичные красители для пластмасс приведены ниже [7]:

Спирторастворимые

Соли органических оснований, например цапонлак прочный красный GG

$[(C_6H_{11})_2N^+H_2]_2$

Металлические комплексы азокрасителей, например цапонлак прочный желтый GR

Производные трифенилметана, например спиртовый синий С. I. 689

Маслорастворимые

Различные неионные ароматические соединения, содержащие алкильные группы (улучшенной совместимости), например масляный оранжевый С. I. 24

Масляный желтый

Судан фиолетовый R

Судан синий GL

5.5. ДОБАВКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НЕПРОЗРАЧНЫХ ЦВЕТНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Как отмечалось выше, непрозрачность возникает в результате отражения, рассеяния и поглощения света. Рассеяние и отражение имеют большое значение в тех случаях, когда поглощается лишь часть цвета, т. е. для любого цвета, кроме черного. В связи с этим к добавкам, используемым для получения непрозрачных цветных изделий, предъявляется два следующих требования: размер частиц добавки должен быть больше длины волны света, а показатель преломления должен быть выше, чем у пластмассы. Подобные вещества называются пигментами. Они могут иметь как органическую, так и неорганическую природу.

Число неорганических пигментов довольно ограничено. Поэтому большинство пигментов получают из красителей, которые сначала переводят в нерастворимое состояние путем применения специальных связующих (термореактивные смолы), а затем измельчают до нужного размера частиц. Поскольку рассеяние и поглощение света не независимы друг от друга, то при смешении пигментов могут возникнуть трудности в прогнозировании цвета. Дело в том, что в случае пигментов закономерности смешения оказываются сложнее, чем простые правила сложения и вычитания цветов, рассмотренные выше. Ниже приведен перечень наиболее распространенных пигментов, используемых в пластмассах:

Неорганические пигменты

Двуокись титана (рутил, анатаз)	Обладает большой укрывистостью вследствие высокого значения показателя преломления. Широко применяется в качестве белил
Сульфиды, сульфоселениды кадмия	Применяются для получения желто-оранжевых тонов. Способны ускорять деструкцию полимера
Хромат, молибдат свинца	Применяются для получения желто-оранжевых тонов
Оксид хрома	Зеленый пигмент. Обладает хорошей светостойкостью
Синие ультрамарины (натрий-алюминиевые, полисульфидные силикаты)	Дают красновато-сине-фиолетовые тона

Органические пигменты

Бензидин и его производные	Применяются для получения желто-оранжевых тонов. Обладают хорошей термостабильностью
Фталоцианин меди	Дает синие тона. Обладает хорошей термостабильностью
Хлорированный фталоцианин меди	Дает зелено-синие тона. Обладает хорошей термостабильностью
Анилин черный	Применяется для получения черно-синевато-зеленых тонов

Пигментированные красочные лаки

Водорастворимые кислотные красители, превращаемые в нерастворимые пигменты осаждением неорганическими основаниями, например глиноземом	Обладают более низкой красящей способностью и светостойкостью, чем органические пигменты [9]

Пигменты с частицами пластинчатой формы

Основной карбонат свинца Кислый фосфат и арсенат свинца Хлорокись висмута Алюминий (чешуйки)	Дают перламутровый оттенок, что связано с сильным отражением от поверхности и высоким значением показателя преломления (около 2)
Сплавы меди, в основном Cu — Zn (чешуйки)	Дают золотисто-бронзовые цвета
Медь (чешуйки)	Повышают тепло- и светостойкость

5.6. ИЗМЕРЕНИЕ ЦВЕТА И ОЦЕНКА КРАСИТЕЛЕЙ И ПИГМЕНТОВ

Цвет материалов обычно измеряется при помощи колориметров и спектрофотометров. Для измерения цвета некоторого образца колориметрическим методом, подбирают смесь трех первичных цветов — красного (R), зеленого (G) и синего (B) — таким образом, чтобы суммарный цвет совпадал с измеряемым. Яркость измеряемого цвета оценивают по показателю отражения (Y):

Качество цвета (цветовой тон) зависит от относи-

тельных значений R, G и B в смеси, т. е. определяется следующими величинами x, y и z:

$$x=\frac{R}{R+G+B};\quad y=\frac{G}{R+G+B};\quad z=\frac{B}{R+G+B}$$

Поскольку $x+y+z=1$, только две из них должны быть определены, третья находится вычислением. Обычно величины x и y откладываются на диаграмме типа изображенной на рис. 5.5, но с использованием прямоугольных координат. Такая диаграмма представлена на рис. 5.7 и именуется диаграммой цветности по МКО (Международная комиссия по освещению). Яркость цвета характеризуется значением коэффициента отражения (количество света, отраженного от стандартного экрана из окиси магния, в % от количества падающего света).

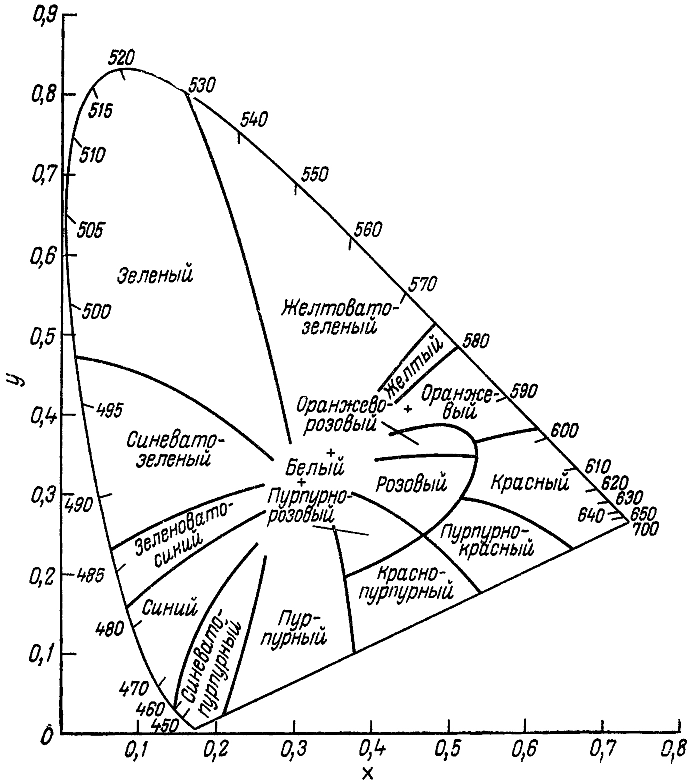


Рис. 5.7. Диаграмма цветности по МКО.

Вот пример идентификации некоторого красного тона: $x=0{,}656$; $y=0{,}318$; $Y=8{,}5$.

Измерение цвета при помощи спектрофотометра производится путем определения коэффициента пропускания или отражения последовательно для всех спектральных цветов видимого света (см. стр. 131).

В промышленности для подбора окрашивающих рецептур часто пользуются методом «проб и ошибок». Это может привести к расходу большего числа различных дорогих красителей или пигментов и больших их количеств, чем в случае рационального подхода.

Рациональный способ подбора красителей для получения определенного цвета основан на спектрофотометрических измерениях пропускания света испытуемым образцом. При этом определяют «оптическую плотность» $d=\lg(I_i/I_{tr})$, где I_i — интенсивность падающего света, I_{tr} — интенсивность пропускаемого света. Для смесей, состоящих из трех цветов (больше обычно не требуется), при любой длине волны падающего света существует следующая зависимость между оптической плотностью смеси и концентрацией индивидуальных красителей:

$$d = \alpha_A C_A + \alpha_B C_B + \alpha_C C_C$$

где α_A, α_B, α_C — «показатели удельного поглощения» для красителей A, B, C, соответственно определяемые по закону Бэра $\lg(I_i/I_{tr})=\alpha C_x$; C_A, C_B, C_C — соответствующие концентрации в мольных долях; x — толщина образца.

При подборе пигмента кроме коэффициента поглощения (α) необходимо принимать во внимание коэффициент рассеяния (δ). Согласно Данкену [8], оба эти коэффициента аддитивны для смеси пигментов и коэффициент отражения (R) для смеси может быть вычислен из соотношения

$$\Phi = \frac{C_A\delta_A + C_B\delta_B + C_C\delta_C + \dots}{C_A\alpha_A + C_B\alpha_B + C_C\alpha_C + \dots}$$

где $\Phi = 2R/(1-R^2)$.

Одних вычислений, впрочем, недостаточно для точной оценки подходящих видов и количеств красителей и пигментов. Для принятия окончательного решения необходимо изготовить и исследовать окрашенный образец [6]. Это объясняется неизбежными небольшими от-

клонениями цвета, которые связаны с различиями в прочности окраски, в дисперсности красителя или пигмента, с внутренним рассеянием от сферолитной структуры полимера, от нерастворимых добавок и примесей, например остатков растворителей и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Конструкционные свойства пластмасс. Под ред. Э. Бэра. Пер. с англ. М., «Химия», 1967, с. 187.
2. *Mitton P. B., White L. S.* Offic. Digest, 1958, v. 30, p. 1259—1276.
3. *Ross G., Birley A. W.* The Institute of Physics Conference at Buxton, 5th—6th October, 1972.
4. *Billmeyer F. W., Saltsman M.* Principles of Colour Technology. Wiley Interscience, 1967, p. 94.
5. *Giles C. H.* A Laboratory Course in Dyeing. The Society of Dyers and Colourists, 1971, p. 18.
6. The Research Association of British Paint, Colour and Varnish Manufacturers, Colour in Surface Coatings, 1956, p. 45—67.
7. *Wardle S. D.* Manchester Polytechnic. Personal communication.
8. *Duncan D. R. J.* Oil Col. Chem. Assoc., 1949, v. 32, p. 296.
9. *Renfrew A., Morgan P.* Polythene. Iliffe Books Ltd, 1957, p. 433.
10. *Ryan C. F.* Polyblends and Composites, Appl. Polymer Symp., v. 15, p. 179.

Глава 6

ДОБАВКИ, ПОВЫШАЮЩИЕ СТОЙКОСТЬ К СТАРЕНИЮ

Старение можно определить как процесс деструкции материала под действием радиации, температуры, кислорода, воды и других атмосферных агентов (например, газов), а также микроорганизмов.

Деструкция и разрушение материалов могут происходить и под действием других внешних факторов, например механических нагрузок. Однако термин «старение» обычно связывают с изменением химической структуры. Механизм деструкции, возникающей под влиянием указанных факторов, определяется химической природой основных ингредиентов пластмассы. Окончательный же результат практически всегда один и тот же — изменение цвета, уменьшение прозрачности, охрупчивание, повышение диэлектрических потерь.

Следует отметить, что при подборе красителей и пигментов для пластмасс дело заключается не только в том, чтобы решить, какие добавки и в каких количествах и комбинациях следует использовать для получения нужного цвета. Подбор цвета — непростая задача, но основные проблемы, стоящие перед технологом, связаны с побочными факторами, которые могут играть решающую роль при эксплуатации материала. Такие факторы как совместимость, деструкция в процессе смешения и переработки, химическое взаимодействие с другими компонентами (например, стабилизаторами), выцветание, влияние на характеристики старения могут оказаться более решающими при окончательном выборе добавок, чем соображения, связанные только с подбором цвета.

Следует отметить, что содержащиеся в пигментах металлические соли и хелаты ускоряют деструкцию таких полимеров, как ацетали, полиолефины. В то же время продукты разложения полимеров — поливинилхлорида, ацетата целлюлозы и других могут быть причиной разрушения химической структуры красящего вещества.

6.1. СТАРЕНИЕ ПЛАСТМАСС ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЕСТЕСТВЕННОЙ РАДИАЦИИ

Атмосферная радиация включает ультрафиолетовые (УФ), видимые и инфракрасные (ИК) лучи. Из них наиболее вредное воздействие оказывает ультрафиолетовая радиация, точнее — часть этой радиации в диапазоне длин волн 290—400 нм. На этот диапазон приходится лишь 5% всего солнечного излучения, падающего на поверхность Земли. Однако большинство пластмасс содержит химические группы или добавки, способные поглощать радиацию именно в этом диапазоне, что и является причиной деструктивных реакций. Важно отметить, что энергия УФ-радиации обычно превышает уровень, необходимый для разрушения химических связей в полимерных цепях (табл. 6.1).

Таблица 6.1. **Энергия солнечного излучения в ультрафиолетовой области и прочность связей**

Длина волны, нм	Энергия радиации, кДж/Эйнштейн	Тип связи	Прочность связи, кДж/моль
290	418	С—Н	355—418
300	397	С—Н	314—335
		С—О	314—335
350	340	С—Cl	293—360
400	297	С—N	250—272

Примечание. На прочность связи может оказать влияние наличие заместителей. Так, в амидах (—CONH—) энергия связи С—N составляет лишь около 200 кДж/моль.

В результате поглощения УФ-излучения макромолекулы полимера, как и в случае термической деструкции (см. гл. 2), становятся возбужденными. Поглощенная энергия вызывает разрушение наиболее слабых химических связей в цепях. При этом образуются активные свободные радикалы, инициирующие деструкцию.

Свободные радикалы могут приводить к появлению ненасыщенности, разрыву связей или возникновению поперечных сшивок. В присутствии кислорода образуются новые химические группы — карбонильные, карбоксиль-

ные, перекисные. Возможно протекание и ряда других реакций, например гидролиз сложноэфирных или амидных групп, приводящий к разрыву цепей. Эти реакции часто ускоряются под действием содержащихся в атмосфере воды, CO_2, SO_2, NO_2 и других соединений. Ниже приводятся примеры реакций деструкции, вызываемой радиацией

$h\nu$

энергия радиации

поперечное сшивание

разрыв цепи

где X = CN, Cl, COOEt и т.п.

Или

+HX

возникновение ненасыщенности

разрушение цепи

+HX

образование сопряженной структуры

+ HX

В присутствии кислорода подобные реакции протекают так же, как и при термоокислительной деструкции

$$\sim\!-CH_2-CH(C_6H_5)-CH_2-\!\sim \xrightarrow{h\nu} \sim\!-CH_2-\dot{C}(C_6H_5)-CH_2-\!\sim + H\cdot$$

$$\sim\!-CH_2-\dot{C}(C_6H_5)-CH_2-\!\sim + O_2 \xrightarrow{\text{инициирование}} \sim\!-CH_2-C(OO\cdot)(C_6H_5)-CH_2-\!\sim$$

$$\sim\!-CH_2-C(OO\cdot)(C_6H_5)-CH_2-\!\sim + \sim\!-CH_2-CH(C_6H_5)-CH_2-\!\sim \xrightarrow{\text{отрыв водорода}} \sim\!-CH_2-C(OOH)(C_6H_5)-CH_2-\!\sim$$

$$\sim\!-CH_2-C(OOH)(C_6H_5)-CH_2-\!\sim \xrightarrow{\text{разрыв цепи}} \sim\!-CH_2-C(=O)(C_6H_5) + H_2O + CH_2{=}C(C_6H_5)-CH_2-\!\sim$$

6.2. ЗАЩИТА ОТ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Из предыдущего можно заключить, что для защиты пластмассы от УФ-излучения необходимо прежде всего уменьшить энергию, поглощаемую полимером. Используемые для этой цели добавки должны быть способны в большей степени, чем полимер, поглощать УФ-излучение, не разлагаясь при этом. Другой способ защиты: добавка взаимодействует с вновь образованными радикалами и таким образом дезактивирует их.

Добавки, способные поглощать УФ-лучи, называются «поглотителями УФ-лучей» или «экранирующими агентами». Добавки, стабилизирующее влияние которых является результатом их взаимодействия со свободными радикалами, называются «дезактиваторами возбужденного состояния».

6.2.1. Поглотители УФ-лучей

Газовая сажа и пигменты. Пигменты, способные к сильному поглощению УФ-лучей, являются хорошей защитой для пластмасс. Газовая сажа поглощает излучение в широком диапазоне, охватывающем как ультрафиолетовую, так и видимую область света. При этом поглощенная энергия преобразуется в энергию менее губи-

тельного инфракрасного излучения. Есть некоторые указания на то, что сажа является также «ловушкой» для свободных радикалов [1].

Определенную защиту создают вещества, отражающие или рассеивающие падающее излучение в ультрафиолетовой или видимой областях. Однако такая защита менее эффективна, чем при поглощении (рис. 6.1).

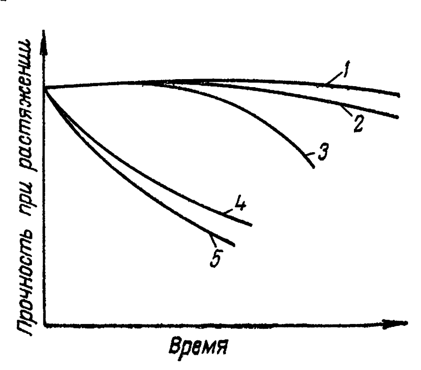


Рис. 6.1. Влияние пигментов на погодостойкость полиэтилена [2]:

1 — газовая сажа (1%); 2 — окись железа (1%); 3 — фталоцианин (0,1%); 4 — двуокись титана (0,1%); 5 — исходный материал.

Некоторые пигменты (например, кобальтовая синь, TiO_2) содержат металлические ионы, ускоряющие образование радикалов. Такие пигменты эффективны только в том случае, если частицы имеют оболочку, предотвращающую растворение и диффузию металлических ионов. Для эффективного рассеяния УФ-радиации необходимы значительные концентрации пигмента.

Важное значение, по-видимому, имеет размер частиц пигмента и степень их диспергирования в полимерной матрице. Однако до настоящего времени нет единого мнения по вопросу о размере и структуре частиц, обеспечивающих оптимальные свойства пластмассы.

Совмещающиеся добавки, поглощающие УФ-лучи. Применение сажи и пигментов, очевидно, ограничено в тех случаях, когда материал должен оставаться прозрачным или полупрозрачным. В таких случаях используют совмещающиеся добавки.

Совмещающиеся добавки, поглощающие УФ-излучение, можно разделить на четыре основных класса.

Класс 1. Сюда относятся производные 2-оксибензофенона. Возможность поглощения УФ-лучей и фотостабилизационные характеристики этих соединений обусловлены их высокосопряженной структурой и образова-

нием межмолекулярных водородных связей. Переход от квантов высокой энергии УФ-излучения к квантам с малой энергией осуществляется благодаря возникновению хиноидной структуры [3], которая при возвращении к исходной структуре отдает энергию в виде тепла:

Наиболее важными представителями этого класса добавок являются 4-алкоксипроизводные, причем R представляет собой алкильную группу, изменяющуюся от CH_3 до $C_{12}H_{25}$.

Указанные 4-алкоксипроизводные сдвигают главную область поглощения бензофенона в коротковолновую часть спектра ультрафиолетового излучения Солнца (около 285 нм) и повышают поглощение во всем критическом диапазоне (290—400 нм). Дальнейшие замещения в кольце вызывают еще большие сдвиги полос поглощения и повышение поглощения УФ-лучей в критическом диапазоне.

Класс 2. Сюда относятся оксифенилбензотриазолы [4]

где X=H или Cl; R=H или алкил; R′=алкил.

Хлор сдвигает область поглощения в сторону больших длин волн, R и R′ повышают совместимость добавки с термопластом и уменьшают ее летучесть. Механизм действия бензотриазольных соединений выяснен не полностью. Однако образование межмолекулярных водородных связей и цвиттер-ионов, имеющих, как и в случае соединений на основе 2-оксибензофенона, хиноидное строе-

ние, говорит о возможном подобии механизма действия добавок, относящихся к двум этим классам, в отношении поглощения УФ-лучей:

Класс 3. К этому классу относятся сложные эфиры бензойных кислот, салициловой кислоты, терефталевой и изофталевой кислот с резорцином и фенолами. Наиболее важными представителями этого класса являются бензоат резорцина (I), фенилсалицилат и его производные (II)

а также диарилтерефталаты или диарилизофталаты

Сами эти соединения слабо поглощают солнечное УФ-излучение (рис. 6.2), но при длительном его воздействии они превращаются в 2-оксибензофеноны, способные сильно поглощать лучи в опасном диапазоне длин волн:

Превращение является, однако, неполным, и образуемые побочные продукты хиноидного строения способны вызвать окрашивание материала.

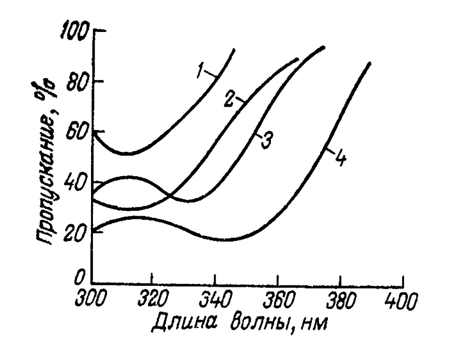


Рис. 6.2. Пропускание ультрафиолетовых лучей различными соединениями, относящимися к четырем основным классам совмещающихся поглотителей УФ-радиации [5]:

1—фенилсалицилат; 2—циннамат; 3—бензофенон; 4—бензотриазол.

Класс 4. Добавки этого класса являются производными коричной кислоты

$$R-C_6H_4-C(Z)=C(X)-Y$$

Эти добавки также относительно слабо поглощают УФ-излучение, так как максимум поглощения лежит в области длин волн 310—320 нм (рис. 6.2). В отличие от предыдущих классов, эффективность добавок класса 4, по-видимому, зависит от природы полимера, в который они вводятся. Поскольку эти добавки совершенно не поглощают видимого света, они применяются в тех случаях, когда предъявляются высокие требования к прозрачности материала.

6.2.2. Дезактиваторы возбужденного состояния

Добавки этого типа взаимодействуют с полимерными молекулами, возбужденными под влиянием излучения, и дезактивируют их путем рассеяния избыточной энергии в виде инфракрасных лучей. В качестве таких

добавок, нашедших промышленное применение, до настоящего времени используются лишь никелевые комплексные соединения [4], например

Бриггс и Мак-Келлар [6] обнаружили, что стабилизирующее действие в отношении УФ-радиации ряда экспериментальных никелевых комплексов для полипропилена имеет сходный характер с действием антрацена. В обоих случаях реализуется резонансный стабилизирующий механизм [7], в результате действия которого энергия УФ-лучей, воздействующих на сопряженные структуры, рассеивается затем в виде безвредных инфракрасных лучей.

Однако эти соединения также сильно поглощают солнечные УФ-лучи, некоторые из них (например, дибутилдитиокарбамат никеля) — даже сильнее, чем производные бензофенонов и бензотриазола [8].

6.3. ПРОМЫШЛЕННЫЕ СТАБИЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Впервые добавки для поглощения УФ-излучения применили в 1945 г. Мейер и Герхардт [9] с целью удлинения срока службы ацетата целлюлозы. Первое бензотриазольное соединение (торговое название Tinuvin *P*) было применено в 1956 г. Через год была открыта возможность использования для стабилизации против действия УФ-излучения хелатных соединений никеля.

Ниже приводится перечень выпускаемых промышленностью стабилизаторов против УФ-радиации, наиболее важными из которых являются производные 2-оксибензофенона:

Название	Торговое название (марка)
2-Оксибензофеноны	
2,4-Дигидробензофенон	Advastab 48, Rylex H, Unistat 12, Univul 400
2-Окси-4-метоксибензофенон	Advastab 45, Cyasorb UV-9, Univul M-40
4-Гептилокси-2-оксибензофенон	Unistat 247
2-Окси-4-(октилокси)бензофенон	Carstab 700
2-Окси-4-(2-оксиэтокси)бензофенон	Eastman Inhibitor HHBP
4-Алкокси-2-оксибензофенон	Advastab 46, Univul 410
2-окси-4-метокси-5-метилбензофенон	Unistat 2211
5-Бензоил-4-окси-2-метоксибензолсульфокислота	Cyasorb UV-284, Univul MS-40
2-(2-Окси-4-метоксибензоил)бензойная кислота	Cyasorb UV-207
2,2′-Диокси-4-метоксибензофенон	Advastab 47, Cyasorb UV-24
4-Бутокси-2,2′-диоксибензофенон	Cyasorb UV-287
2,2′-Диокси-4-(октилокси)бензофенон	Cyasorb UV-314
2-Оксибензотриазолы	
2-(2′-окси-5′-метилфенил)бензотриазол	Tinuvin P
2-(2′-окси-3′-*трет*-бутил-5′-метилфенил)-5-хлорбензотриазол	Tinuvin 326
2-(2′-окси-3′,5′-ди-*трет*-бутилфенил)-5-хлорбензотриазол	Tinuvin 327
2-(2′-окси-3′,5′-диизоаллилфенил)бензотриазол	Tinuvin 328
Фениловые сложные эфиры	
Фенилсалицилат	Salol
п-трет-Октилфенилсалицилат	Eastman Inhibitor OPS
Бензоат резорцина	Eastman Inhibitor RMB
Бис-(*п*-нонилфенил)терефталат	Стабилизатор BX—721
Бис-[(*п-трет*-октил)фенил)изофталат	Santoscreen
Никелевые комплексы	
2,2′-Тио-бис-4-(1,1,3,3-тетраметилбутилфенолят)никеля	Ferro AM-101
п-Бутиламин-2,2′-тио-бис[4-(1,1,3,3-тетраметилбутилфенолят)]никеля	Cyasorb UV-1084

6.4. СОВМЕСТНОЕ ДЕЙСТВИЕ КИСЛОРОДА И ИЗЛУЧЕНИЯ

При комнатных температурах скорость взаимодействия полимеров с кислородом обычно невелика. Однако

в присутствии УФ-лучей скорость окисления сильно возрастает.

Поглощение света наблюдается в диапазоне длин волн, соответствующем поглощению карбонильных и гидроперекисных групп. Это указывает на то, что фотоокисление начинается с поглощения света карбонильными и перекисными группами, уже присутствующими в полимере. Они образуются в результате термоокисления в процессе сушки полимера после полимеризации и последующей переработки.

6.5. СТАБИЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ФОТООКИСЛЕНИЯ

Некоторые антиоксиданты, используемые в качестве стабилизаторов в процессе переработки, например вторичные амины, способны поглощать свет в области близкой к поглощению карбонильных групп. Однако в присутствии кислорода они сами могут дать начало образованию свободных радикалов, способных инициировать фотоокисление полимера. Фенольные антиоксиданты в этой области не проявляют сильного поглощения, но могут использоваться в качестве акцепторов свободных радикалов так же, как и при термоокислении (см. гл. 2). Соединения, содержащие серу, например дилаурилтиодипропионат, тоже можно использовать для этой цели, поскольку они разлагают опасные гидроперекисные группы, а смеси этих соединений с фенольными антиоксидантами проявляют синергический эффект.

Фенольные антиоксиданты, одни или в сочетании с тиосоединениями, не обеспечивают эффективной стабилизации против фотодеструкции из-за очень высокой скорости реакций инициирования (по такому же механизму, как и при термоокислении). Антиоксиданты при этом быстро расходуются, и требуется очень высокая их концентрация для предотвращения деструкции. Это технически неудобно и экономически невыгодно. Поэтому антиоксиданты обычно применяют в сочетании с УФ-стабилизаторами, что обеспечивает эффективную стабилизацию полимера как при переработке, так и при эксплуатации. Хадсон и Скотт показали [11], что полимеры, недостаточно стабилизированные против термоокисления, которое проявляется в процессе переработки, деструкти-

руют значительно быстрее и под влиянием УФ-радиации. Они обнаружили корреляцию между концентрацией групп$>C=O$ и охрупчиванием полимера под действием УФ-лучей.

6.6. СОВМЕСТНОЕ ДЕЙСТВИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ, КИСЛОРОДА И УФ-ЛУЧЕЙ

Из всего сказанного очевидно, что повышение температуры должно привести к дальнейшему возрастанию скорости окисления полимера. В связи с низкой теплопроводностью температура поверхности изделий из пластмасс в жаркую погоду может оказаться значительно выше температуры окружающего воздуха. Следует отметить, что при изучении фотоокисления этим обстоятельством, к сожалению, часто пренебрегали.

Понятно также, что деструкция в результате фотоокисления происходит прежде всего на поверхности материала. Как правило появляются тонкие трещинки, образуемые из-за сокращения поверхностного слоя в результате реакций сшивания или потери летучих.

В натурных условиях дополнительное действие оказывает дождевая вода, вымывающая стабилизатор из наружного поверхностного слоя. В случае поликонденсационных полимеров деструкция может усилиться за счет гидролитических реакций, вызывающих уменьшение молекулярной массы.

6.6.1. Оценка погодостойкости пластмасс

Для оценки погодостойкости пластмасс используют как ускоренные лабораторные испытания, так и испытания в натурных условиях. Считается, что натурные испытания дают более реальные результаты. Однако воспроизводимость натурных испытаний низка, так как погода сильно изменяется в зависимости от времени года и местности. Кроме того, на количество солнечного света, достигающего поверхности Земли, существенное влияние оказывают такие факторы, как дым, пыль, туман, облака и концентрация озона в верхних слоях атмосферы.

Более широко применяют ускоренные, лабораторные испытания, в которых оценивают изменение механических свойств. Одна из целей подобных испытаний — под-

бор рецептур стабилизаторов. Для лабораторных испытаний в последние годы используют искусственные источники света, спектральный состав которого очень близок к солнечному спектру. Ксеноновая лампа с фильтром из пирекса очень близко воспроизводит солнечное излучение в ультрафиолетовой области. Применяют и другие источники ультрафиолетовой радиации — угольные дуги, флюоресцентные и ртутные лампы.

Облучение испытываемых образцов указанными источниками часто проводят с перерывами, имитируя день и ночь. Такие испытания иногда проводят при одновременном обрызгивании образцов водой, воспроизводя таким образом действие дождевой воды.

Существуют стандарты на методы испытаний погодостойкости — обычных и ускоренных.

Хирт и Сирл опубликовали очень хорошую обзорную работу [12], в которой рассматривается корреляция между лабораторными ускоренными испытаниями погодостойкости и натурными испытаниями. Обзор рекомендуется читателям, специально интересующимся данным вопросом.

Независимо от выбранного метода испытания, для изучения процесса старения неизменно привлекаются методы химического анализа — инфракрасная спектроскопия для определения увеличения числа карбонильных групп, спектроскопия в видимой области света для определения индекса желтизны (длины волн в пределах 570—590 нм). Проводят также оценку деструкции любых исходных флюоресцирующих частиц или же фиксируют новые флюоресцирующие частицы, возникающие в процессе фотодеструктивных реакций.

Ухудшение механических свойств в результате старения обычно оценивают по показателю ударной вязкости или прочности при изгибе. При измерении этих показателей образец должен устанавливаться так, чтобы действию растягивающих напряжений подвергалась та грань образца, которая облучалась источником света. Такие испытания более значимы, чем неразрушающие испытания (например, определение модуля упругости), поскольку химические изменения и появление мелких трещин (невооруженным глазом они часто не видны) могут возникнуть в очень тонком слое поверхности образца, подвергаемой облучению.

6.7. МИКРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ И ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ

Выше уже говорилось о чувствительности поликонденсационных полимеров к гидролитической деструкции. Глубина деструкции и ее механизм зависят от структуры полимера. В сшитых полимерах, в частности, процесс зависит от скорости диффузии воды и других катализаторов реакции — щелочей, кислот и микроорганизмов.

Кислоты и щелочи обычно ускоряют гидролиз поликонденсационных полимеров, а с повышением температуры скорость реакций деструкции в этих условиях сильно возрастает. Для защиты полимеров от гидролитического разложения необходимо, чтобы в процессе полимеризации все нежелательные примеси были удалены. Кроме того, выбирать добавки следует с большой осторожностью. Если проблема катализа реакции деструкции кислотами и щелочами стоит очень остро, целесообразно рассмотреть возможность применения «буферной» комбинации добавок. Следует также иметь в виду [13], что карбоксильные группы, образовавшиеся в результате гидролиза, в дальнейшем сами способствуют ускорению процесса деструкции (автокаталитический эффект).

Имеется также информация о том, что карбоксильные группы служат промоторами роста микроорганизмов в системе, которые в свою очередь способствуют ускорению гидролитического разложения.

Рост микроорганизмов возможен также в полимерах, содержащих гидролизующийся азот, например, в полиуретанах. Биодеструктивным действием в полимерах обладают также группы —OH и —CHO.

Установлено, что стерические препятствия в полимерных цепях способствуют повышению стойкости полимера к биологическим атакам. Общепризнано, что биологическое разрушение пластмасс связано в основном с разрушением добавок, а не собственно полимера. В этом случае ухудшение свойств пластмасс можно объяснить потерей добавок в результате микробиологической атаки [14]. Низкомолекулярные добавки — смазки, пластификаторы, антиоксиданты, светостабилизаторы и т. д., могут мигрировать к поверхности изделия из пластмассы и способствовать росту микроорганизмов. Истощение поверхностного слоя будет способствовать дальнейшей

диффузии добавок из объема, так что в конечном счете пластмасса может лишиться некоторых важнейших ингредиентов.

Добавки, служащие для предотвращения разрушения пластмасс в результате биодеструкции или потери важнейших ингредиентов, называют фунгицидами.

Некоторые фунгициды, выпускаемые промышленностью, приведены ниже [15]:

Фунгициды	Применение
Продукты конденсации медной соли 8-хинолинола и толуолсульфамида	Композиции ПВХ
Фенилсалицилаты ртути (раствор в трикрезилфосфате)	Композиции ПВХ, акриловые пластики
2,2′-Тио-бис(4,6-дихлорфенол)	Полиэтилен, полиэфиры
8-Оксихинолин	Полиуретаны

ЛИТЕРАТУРА

1. Старение и стабилизация полимеров. Под ред. М. Б. Неймана. М., «Наука», 1964, с. 129.
2. Mod. Plast., 1963, v. 9, № 11, p. 48.
3. *Calvert J. G., Pitts J. N.* Photochemistry. N. Y., Wiley, 1967.
4. *Heller H. J.* Europ. Polymer J., Supplement, 1969, p. 105—132.
5. Modern Plastics Encyclopaedia. McGraw—Hill, 1968, p. 408.
6. *Briggs P. J., McKellar J. F.* J. Appl. Polymer Sci., 1968, v. 12, p. 1825.
7. *Finar I. L.* Organic Chemistry. V. 1. 3rd Edition. Longmans.
8. *Lappin G. R.* Encyclopaedia of Polymer Science and Technology. V. 14. Interscience, 1971, p. 127—132.
9. *Meyer L. W. A., Gearhart W. M.* Ind. Eng. Chem., 1945, v. 37, p. 232.
10. Encyclopaedia of Polymer Science and Technology. V. 14. Interscience, 1971, p. 140.
11. *Hutson G. V., Scott G.* Chem. a. Ind., 1972, p. 725—726.
12. *Hirt R. C., Searle N. Z.* Appl Polymer Symp., 1967, № 4, p. 61—83.
13. *Steingiser S.* Rubb. Chem. Technol., 1964, v. 37, № 1, p. 38—75.
14. *Staudinger J. J. P.* Disposal of Plastics Waste and Litter, SCI Monograph, № 35, 1970, p. 79.
15. RAPRA Information Circular, № 476, p. 36—50.

Глава 7

ДРУГИЕ ДОБАВКИ

7.1. ВСПЕНИВАЮЩИЕ АГЕНТЫ

Назначение подобных агентов — получение пористых (газонаполненных) материалов, т. е. материалов, содержащих большое количество пор, наполненных газом. Поры могут быть полностью изолированы (закрытые поры), а могут сообщаться друг с другом (открытые поры).

Поскольку газонаполненный материал в значительной мере представляет собой смесь твердого материала с газом, то к оценке его свойств можно подойти, основываясь на законе смешения. Для газонаполненного материала характерна большая поверхность границы раздела между твердым веществом и газом.

Важнейшими характеристиками газонаполненных пластмасс являются плотность, теплопроводность, диэлектрические показатели, способность поглощать механическую и акустическую энергию.

7.1.1. Плотность

Плотность газонаполненных материалов является аддитивным свойством. Отсюда следует, что снижение плотности при образовании газонаполненного материала β_c пропорционально содержанию газа:

$$\rho_c = \rho_g \Phi_g + \rho_s (1 - \Phi_g) \qquad (7.1)$$

где ρ_c — плотность газонаполненного материала; ρ_g — плотность газообразной фазы; ρ_s — плотность твердой фазы; Φ_g — объемная доля газообразной фазы.

Поскольку $\rho_g \ll \rho_s$, то первым членом в уравнении (7.1) можно пренебречь, что и приводит к указанной пропорциональной зависимости снижения плотности от содержания газа.

7.1.2. Термические свойства

Теплопроводность газов значительно ниже, чем у твердых тел. В газонаполненных материалах с порами небольших размеров закрытого типа конвекционные потоки исключаются. Теплопроводность в этом случае можно рассматривать как передачу тепла через стенку из композиционного материала, в котором газообразная и твердая фазы находятся при одной и той же температуре.

С учетом сказанного можно получить следующее выражение для общего теплового потока:

$$Q = \frac{A\Delta T}{X}[\Phi_g K_g + (1 - \Phi_g) K_s] \qquad (7.2)$$

где A — площадь поверхности раздела фаз; ΔT — общий градиент температур; X — эквивалентная толщина для газообразной и твердой фаз; Φ_g — объемная доля газа; K_g, K_s — теплопроводность газообразной и твердой фаз соответственно.

Если заменить величину Φ_g в уравнении (7.2) соответствующим выражением из уравнения (7.1), то, с учетом $\rho_g \ll \rho_s$, можно получить следующее уравнение

$$Q = \frac{A\Delta T}{X\rho_s}\left[\rho_s K_g + (K_s - K_g)\rho_c\right] \qquad (7.3)$$

Из этого уравнения видно, что передача тепла за счет теплопроводности возрастает линейно с увеличением плотности газонаполненного материала.

Тепловые лучи легко распространяются через газы, так что способность твердой фазы к поглощению инфракрасных лучей является главным фактором, обеспечивающим сопротивление газонаполненного материала переносу тепла за счет излучения. Можно ожидать, что при снижении плотности перенос тепла осуществляется главным образом за счет распространения излучения. В связи с отражением тепловых лучей от внутренних стенок пор трудно получить достаточно простое выражение для переноса тепла через газонаполненный материал за счет излучения. Можно считать, что в этом случае зависимость переноса тепла от плотности газонаполненного материала приблизительно соответствует кривой на

рис. 7.1. При очень малых значениях плотности основной вклад в перенос тепла дает распространение излучения через газообразную фазу. При большем значении плотности доминирующим механизмом в общем процессе переноса тепла становится теплопроводность через твердую фазу [2].

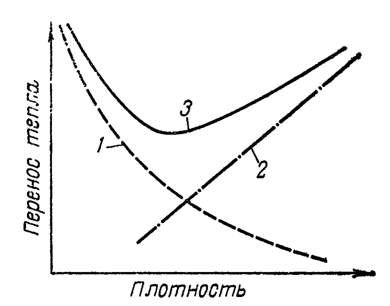


Рис. 7.1. Механизмы переноса тепла через газонаполненный материал:

1 — излучение через газообразную фазу; 2 — теплопроводность через твердую фазу; 3 — общий перенос тепла через газонаполненный материал.

7.1.3. Электрические свойства

Диэлектрические свойства материалов связаны со способностью их внутренней структуры поляризоваться под действием электрического поля (см. гл. 1). Вакуум является идеальной диэлектрической средой ввиду очевидного отсутствия в нем каких бы то ни было диполей. Диэлектрические потери в газах тоже очень низки, что объясняется незначительным внутренним трением, возникающим при поляризации в электрическом поле. Такие потери ничтожно малы в инертных неполярных газах, например в азоте. Поэтому в газонаполненных материалах, если пренебречь некоторыми эффектами на границе раздела (они связаны с адсорбцией газового вещества поверхностью пор), наблюдается снижение диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь пропорционально уменьшению плотности.

Для газонаполненного полиэтилена, например, в точности выполняется соотношение Клаузиуса — Мосотти [1]:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = k\rho \qquad (7.4)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость материала; k — коэффициент пропорциональности; ρ — плотность материала.

Снижение плотности полиэтилена низкой плотности при его вспенивании от 0,92 до 0,4 г/см³ приводит к соответствующему уменьшению диэлектрической проницаемости от 2,29 до 1,4.

7.1.4. Механические свойства

Наличие газообразной фазы благоприятно влияет на механические свойства газонаполненных материалов, особенно на жесткость и противоударные характеристики.

Вопросы жесткости удобнее всего рассматривать на примере консольно закрепленной балки. Максимальный прогиб у консоли выражается соотношением

$$y = \frac{PL^3}{3EI} \tag{7.5}$$

где P — приложенная нагрузка; L — длина балки; E — модуль упругости материала; I — момент инерции поперечного сечения балки.

Для балки с прямоугольным сечением выражение для максимального прогиба приобретает вид:

$$y = \frac{4PL^3}{b} \frac{1}{Eh^3} \tag{7.6}$$

где b — ширина; h — толщина балки.

Если длина, ширина и нагрузка постоянны, то уравнение (7.6) можно записать следующим образом:

$$y = \frac{K}{Eh^3} \tag{7.7}$$

Если предположить, что закон смешения справедлив как для плотности, так и для модуля упругости, то в этом случае уменьшение плотности материала должно привести к пропорциональному снижению модуля. В то же время при условии сохранения веса постоянным снижение плотности материала может компенсироваться эквивалентным увеличением толщины балки. Так, если плотность уменьшилась вдвое по сравнению с исходным значением, толщину балки следует увеличить также вдвое. Соответствующая подстановка в уравнении (7.7) сразу приводит к выводу о том, что максимальный прогиб газонаполненного образца оказывается в 4 раза меньше прогиба для исходного твердого образца.

Противоударные свойства газонаполненных материалов можно описать их амортизирующим действием, т. е. способностью останавливать падающий предмет с минимальным замедлением. Это в свою очередь связано со значительным поглощением энергии при ударе. Если закон смешения в отношении поглощения энергии выполняется для двух фаз — твердой и газообразной, то в этом случае замена твердого вещества газом приведет к огромному увеличению противоударных характеристик материала. Эти характеристики связаны с рассеянием энергии в результате вязкого течения (в структурах с открытыми порами) и сжатия (в структурах с закрытыми порами) газообразной фазы. Газонаполненный материал не должен, однако, повреждаться, а для этого твердая фаза должна быть способна к деформациям без разрушения или перехода через предел текучести. Поэтому лучше всего амортизирующее действие реализуется в каучукоподобных полимерах. В этом случае небольшого количества газа достаточно для создания материала с отличными амортизирующими свойствами. Если же разрушающая деформация твердой фазы мала, как это имеет место в хрупких материалах, например в полистироле, то могут быть допущены лишь незначительные деформации, и поглощение энергии должно осуществляться главным образом в газообразной фазе. В таких случаях необходимо, следовательно, значительное содержание газа для обеспечения адекватных амортизирующих свойств.

7.1.5. Акустические свойства

Следует учитывать два аспекта звукоизоляции — изоляцию звука, генерированного непосредственно в воздухе, и звука, возникающего в результате резонансных вибраций структуры.

Газонаполненные материалы могут использоваться в обеих целях. В первом случае рассеяние энергии звуковых волн осуществляется по вязкостному механизму демпфирования воздуха, сжимающегося в закрытых порах или же перемещающегося по сообщающимся открытым порам. Уменьшения шума за счет вибрации структуры можно достигнуть только увеличением жесткости самой структуры. Как было отмечено выше, если исхо-

дить из одинаковой кажущейся плотности исходного и газонаполненного материала, последний оказывается жестче. Можно, следовательно, сказать, что снижение шума за счет вибрации также достигается использованием газонаполненного материала.

7.1.6. Получение газонаполненных материалов

Существует несколько способов производства газонаполненных материалов:

1) вымывание растворимых веществ из смесей или композиционных материалов;

2) спекание порошков при низких давлениях, обеспечивающих закупоривание воздуха в промежутках между спекшимися частицами;

3) введение жестких микробаллонов в жидкую полимерную систему с последующим отверждением матрицы за счет образования химических поперечных связей (реактопласты), охлаждения (термопласты) или диффузии растворителя (поливинилхлоридные пасты);

4) расширение газа внутрь жидкой матрицы с последующим ее отверждением. В настоящее время это наиболее широко используемый процесс, известный под названием «вспенивание».

Процесс вспенивания для производства газонаполненных пластмасс осуществляется в три стадии: образование пор, их рост и стабилизация. Пористая структура некоторых газонаполненных пластмасс показана на рис. 7.2.

Образование пор (активных центров). Поры образуются, когда растворение газа достигает насыщения и когда скорость расширения газа в материале превышает скорость диффузии в окружающую атмосферу. Процесс возникновения активных центров не вполне выяснен. Можно предположить, что такие центры возникают в точках, в которых растворимость минимальна и насыщение, следовательно, достигается прежде всего. Такое представление основывается на законе Генри для растворения газа в жидкостях. При заданной температуре T:

$$(C)_T = P\,(S)_T \tag{7.8}$$

где C — концентрация растворенного газа; P — внешнее давление; S — коэффициент растворимости, зависящий от природы газа и жидкости.

Таким образом, при заданных значениях температуры и давления, уменьшение коэффициента растворимости немедленно вызовет снижение концентрации растворенного газа. При этом вытесненный избыточный газ образует пузырек.

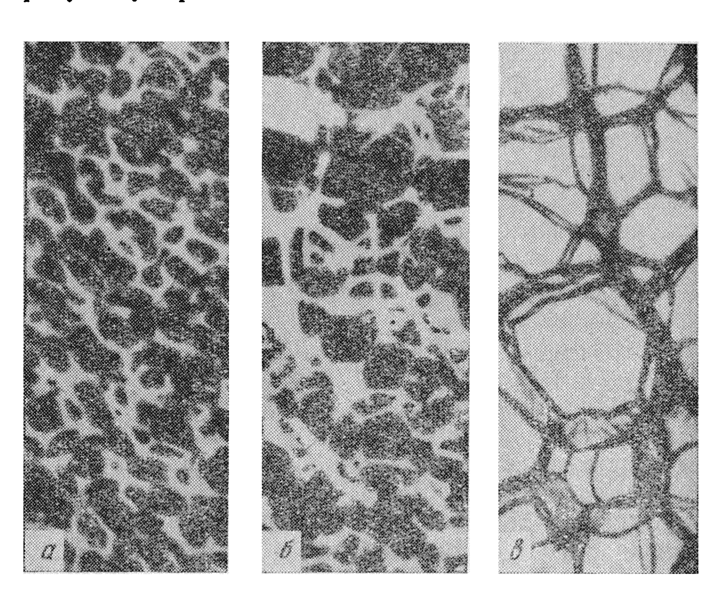


Рис. 7.2. Пористая структура некоторых газонаполненных пластмасс [11]:

а — полистирол; *б* — полиэтилен; *в* — эластичный полиуретан.

Точки с пониженной растворимостью газа могут присутствовать в жидкой массе благодаря содержанию в ней тонкодисперсных твердых включений (частицы пигмента, других малорастворимых добавок — смазок, поверхностно-активных веществ и др.). Если в матрице протекает реакция сшивания, то в этом случае активные центры образуются, по-видимому, в частицах с максимальной плотностью поперечного сшивания. Последнее обусловливает минимальное растворение газа и соответственно выделение избыточного газа,

В кристаллизующихся полимерах активные центры образования кристаллитов могут одновременно служить центрами возникновения пор в процессе вспенивания.

Рост (расширение) пор. Скорость роста пор в процессе вспенивания определяется скоростью повышения давления внутри пор (или скоростью снижения давления вокруг пор) и деформируемостью стенок поры:

$$\left(\frac{\delta r}{\delta t}\right)_T = f\left\{\Psi_t\left[\frac{\delta(\Delta p)}{\delta t}\right]_T\right\} \quad (7.9)$$

где Ψ_t — функция деформации материала, служащего стенкой поры; r — радиус поры; Δp — разность давлений внутри поры и снаружи; t — время; T — температура.

Функция деформации может представлять различные характеристики — поверхностное натяжение, вязкость или модуль упругости при растяжении.

Можно предположить, что образование пор происходит не сразу во всем объеме матрицы и не в любой момент времени в процессе вспенивания. Другими словами, давление и размер поры изменяются в соответствии с обычными законами статистики. Благодаря поверхностному натяжению в пузырьках меньших размеров давление соответственно больше, чем может привести к диффузии газа из одной поры в другую. В результате одни пузырьки вырастут сильно, другие — меньше, и одновременно третьи — могут даже исчезнуть.

Стабилизация пор. Если процесс роста пор на какой-то стадии не будет прекращен, то размер уцелевших пор очень сильно возрастет и материал, образующий стенки пор, начнет разрушаться. В конечном счете все поры прорвутся в соседние, и вся вспененная структура спадет.

В другом крайнем случае газ из всех пор медленно диффундирует в атмосферу, давление внутри пор непрерывно снижается, а поры все уменьшаются в размерах. В конце концов они могут совсем исчезнуть, если, как это имеет место в термопластах, энергия упругой деформации в стенках пор является определяющим фактором размеров пор. В очень текучих системах, например полиуретанах, и в тех случаях, когда стенки ячеек очень тонки, размеры ячеек определяются поверхностным натяжением γ. В этих случаях уменьшение избыточного

давления, возникающего за счет поверхностного натяжения ($P=2\gamma/r$), приведет к расширению пор и к последующему их соединению между собой.

Вот почему в производстве газонаполненных материалов очень важны контроль над ростом пор и стабилизация их размеров. Это достигается путем внезапного отверждения или постепенного уменьшения деформируемости полимерной матрицы. При этом давление внутри пор оказывается уже недостаточным, чтобы вызвать дальнейшую деформацию стенок. В случае очень текучих жидких смол, чтобы способствовать росту и стабилизации пор, используют поверхностно-активные вещества, снижающие поверхностное натяжение в стенках пор.

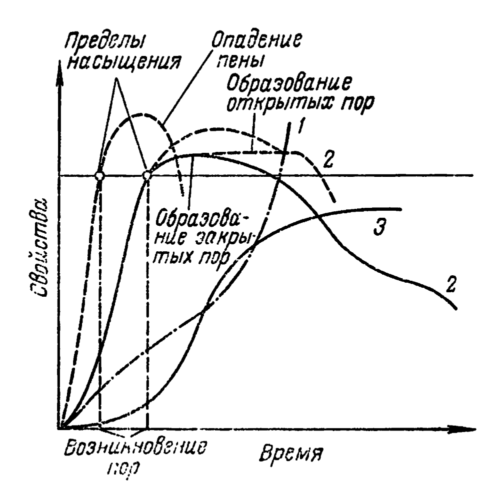


Рис. 7.3. Временна́я зависимость свойств, характеризующих процесс вспенивания:

1 — молекулярная масса полимерной матрицы; 2 — выделение газа; 3 — объем вспениваемого материала.

Уменьшение деформируемости матрицы необходимо не только для стабилизации размеров пор, но и для придания механической жесткости газонаполненной структуре. В реактопластах стабилизация пор и упрочнение их стенок осуществляется за счет реакций поперечного сшивания в полимерной матрице. В термопластах это достигается за счет контролируемого постепенного ох-

лаждения полимера, что приводит к повышению вязкости и модуля материала в стенках пор.

На рис. 7.3 приведены типичные кривые, характеризующие процесс вспенивания термореактивного материала на отдельных его стадиях — возникновения, роста и стабилизации пор. Из рисунка видно, что для образования газонаполненного материала с мелкими закрытыми порами важно, чтобы возникновение активных центров происходило в момент, когда растворение газа в матрице достигает предела (насыщения). Необходимо также, чтобы увеличение молекулярной массы полимера происходило до того, как скорость выделения газа станет незначительной. При этих условиях в порах устанавливается давление, предотвращающее их опадание, и вместе с тем деформируемость полимерной матрицы снижается в достаточной мере, чтобы обеспечивать стабилизацию пор. Если к моменту достижения предела насыщения скорость выделения газа очень велика, а молекулярная масса матрицы низка, вспененный материал опадет в результате разрыва стенок пор. В то же время, если выделение газа продолжается с большой скоростью и после возникновения пор, а молекулярная масса также существенно возрастает, то это приведет к частичному разрушению стенок. При этом образуется нерегулярная открытая структура пор, но опадания не происходит, так как к этому моменту достигается достаточно низкая деформируемость полимера.

7.1.7. Добавки, используемые в процессах вспенивания

В производстве газонаполненных пластмасс применяют физические и химические агенты вспенивания. В первом случае газ вырабатывается в результате физического процесса (испарение, сублимация), во втором — химического (разрушение химической структуры или химические реакции).

Физические агенты вспенивания. В качестве физических агентов вспенивания обычно применяют жидкости с низкой температурой кипения (или газы), способные растворяться в полимерной матрице. Вспенивающее действие начинается при закипании жидкости в результате повышения температуры или понижения давления.

Таблица 7.1. **Типичные физические агенты вспенивания [3]**

Агент	Температура кипения (при атмосферном давлении), °С	Характеристика агента	Применение
Пентан	30—38	Нетоксичен	Пенополистирол (вспенивание гранул)
Гептан	65—70	То же	То же
Метиленхлорид	40	Токсичен, негорюч	Вспененные мягкие материалы на основе поливинилхлорида и полиуретана
Трихлорфторметан	24	Нетоксичен, негорюч	Наиболее часто применяемые агенты вспенивания. Пенополиуретаны (мягкие и жесткие) и мягкие пеноматериалы на основе поливинилхлорида. Используются также в качестве вспомогательных ингредиентов в химических агентах вспенивания
Трихлортрифторэтан	47	То же	

Выбор физического вспенивателя определяется химической природой и деформируемостью полимерной системы. Некоторые физические агенты вспенивания приведены в табл. 7.1.

Химические агенты вспенивания. Вспенивающее действие в термореактивных материалах часто является результатом образования летучих побочных продуктов в реакциях роста цепи и поперечного сшивания (полиуретаны, фенопласты, аминопласты). Химическими вспенивающими агентами в термопластах служат совместимые или просто хорошо диспергированные химические соединения, разлагающиеся с нужной скоростью в узком интервале температур. Этот интервал должен быть выше температуры смешения, но входить в температурный интервал переработки полимера.

Наиболее важные химические вспениватели, применяемые в промышленности, представляют собой соеди-

Таблица 7.2. **Типичные химические агенты вспенивания [4]**

Агент	Формула	Температура максимальной скорости разложения, °C	Примечания
Азодикарбонамид	$NH_2—CO—N{=}N—CO—NH_2$	160—200	Нетоксичен. Пригоден для полимеров, перерабатываемых при высоких температурах, может быть активирован
Азо-бис-изо-бутиронитрил	$NC—C(CH_3)_2—N{=}N—C(CH_3)_2—CN$	90—115	Дает токсичные остатки. Может быть активирован или ингибирован
Бензолсульфонилгидразин	$C_6H_5—SO_2—NH—NH_2$	95—100	Имеет ограниченное применение
п-Толуолсульфонилсемикарбазид	$CH_3—C_6H_4—SO_2—NH—NH—CONH_2$	210—270	Пригоден для термопластов, перерабатываемых при высоких температурах — полиамидов, полипропилена и др.

нения, выделяющие азот в качестве основного компонента газовой фазы. Реакции разложения, при необходимости, можно катализировать или ингибировать. Это дает возможность в каждом отдельном случае регулировать скорость вспенивания в соответствии с принятыми условиями переработки (давление, температура, время). В табл. 7.2 приведены типичные химические вспенивающие агенты.

Оценка вспенивающих агентов. Независимо от того, какой способ вспенивания применяется при производстве газонаполненного материала, физический или химический, необходимо располагать данными о растворимости расширяющихся газов в реальных условиях переработки. В случае химических вспенивателей желательна их совместимость с полимером до разложения. Это обеспечивает равномерное распределение активных центров в процессе вспенивания. Потенциальный химический агент вспенивания подвергают испытаниям с целью определения ряда характеристик. Сюда относится проводимое методами ТГА и ДТА измерение скорости выделения газа, оценка совместимости с соответствующим полимером и, наконец, определение растворимости смеси газов, выделяющихся при различных температурах и давлениях. Последнее определение выполняется с помощью герметичной аппаратуры специальной конструкции. Кроме того, необходимо учитывать степень токсичности образующихся побочных летучих веществ, а также возможность их взаимодействия с другими ингредиентами, например пигментами.

При разработке газонаполненных материалов очень трудно заранее устанавливать универсальные методы оценки. Это объясняется существованием многочисленных полимерных композиций и, соответственно, широкой вариацией условий переработки, которые следовало бы принимать во внимание. Тем не менее, предварительный выбор подходящего вспенивающего агента возможен. Для этого нужно определить скорость разложения и выделения газа в температурном интервале, который предполагается использовать в рассматриваемом процессе. По этим данным можно приблизительно оценить концентрацию вспенивающего агента, необходимую для получения газонаполненного материала заданной плотности, основываясь на законе смешения. Для газонаполнен-

ных материалов на основе термопластов, получаемых в процессах литья под давлением и экструзии, необходимо иметь данные о растворимости газов. Это нужно для правильного подбора давления, предотвращающего выделение образующегося газа из расплава. Недостаточное давление приводит к преждевременному образованию газовых пузырьков и неравномерному росту пор в объеме [5].

7.2. ДОБАВКИ, ПОВЫШАЮЩИЕ ОГНЕСТОЙКОСТЬ (АНТИПИРЕНЫ)

7.2.1. Механизм горения пластмасс

Все полимеры, используемые в производстве пластмасс, термически нестабильны. При повышении температуры происходит разрушение химической структуры полимера с образованием летучих продуктов.

При нагревании пластмасс на воздухе протекают реакции деструкции, а после выделения летучих «остается» материал с измененной, пористой структурой. Поры облегчают проникновение кислорода из окружающей среды и инициирование реакций окисления в твердом веществе. Остаток часто представляет собой карбонизованный продукт, который аккумулирует тепло, выделяющееся в процессе окисления. Это способствует дальнейшему пиролизу материала. В результате происходит кумулятивное повышение температуры и, в конечном счете, загорание паров, т. е. образование пламени. Загорание может быть вызвано внешним источником (зажигание) или возникнуть самопроизвольно (самовозгорание). Тепло, вырабатываемое при горении, часто поддерживает дальнейшее горение, т. е. обеспечивает пиролиз субстрата. В таком случае материал называется «горючим». Иногда тепла, выделяемого при горении, оказывается недостаточно для непрерывного поддержания пиролиза и образования летучих. В этом случае пламя постепенно затухает («самозатухание»).

Температура воспламенения летучих, образованных в результате пиролиза, и скорость их сгорания зависят

от химического состава летучих, доли летучих, способных гореть, и от наличия кислорода. Если концентрация горючих летучих будет ниже или выше некоторого определенного предела, воспламенения не произойдет и пламя не будет поддерживаться.

7.2.2. Химия горения летучих продуктов

Летучие, появляющиеся в результате термической деструкции полимеров, обычно содержат группы С—С или С—Н, которые образуют свободные радикалы, вступающие в реакции с кислородом:

$$CH_2 \xrightarrow{\text{тепло}} {}^{*}CH \xrightarrow{O_2} CHOO^{*} \longrightarrow CHO + HO^{*}$$

$$\overset{+}{H}{}^{*} \xrightarrow{O_2} HOO^{*} \quad \text{(эффект стенки)}$$

$$HO^{*}$$

$$O^{*} + H_2 \longrightarrow H_2O \quad \text{и т.д.}$$

$$H_2 \xrightarrow{O_2} H_2O \qquad HO^{*}$$

Полагают, что способность к загоранию и скорость распространения пламени зависят от скорости образования радикалов HO* [5]. Реакции, приводящие к образованию CO_2 и H_2O, сильно экзотермичны. Выделяемое при этом тепло создает условия для самоускоренного протекания реакций окисления и последующего горения. Присутствие в газовой фазе твердых частиц способно несколько снизить энергию, необходимую для возбуждения окислительного процесса (так называемый эффект стенки). В этом случае окислительный процесс происходит с образованием соответственно большего числа менее активных групп HOO*. Некоторое влияние на процесс могут оказать и обугленные тлеющие остатки, выделяющие дополнительное количество тепла.

Таблица 7.3. **Характеристика горючести наиболее распространенных полимерных материалов** [1]

Полимерный материал	Продукты пиролиза	Продукты горения	Температура зажигания*, °C	Кислородный индекс**, %	Скорость распространения пламени***, см/мин
Полиолефины	Олефины, парафины, алициклические остатки углеводородов	CO, CO_2	343	17,4	1,75—2,5
Полистирол	Мономеры, димеры, тримеры стирола	CO, CO_2	360	18,3	2,5—3,7
Полиацетали	Формальдегид	CO, CO_2	—	16,2	≈2,5
Политетрафторэтилен	Фторуглеводород-мономер	—	—	—	Не горит
Полиакрилаты	Мономер акрилата	CO, CO_2	338	17,3	1,2—5,0
Поливинилхлорид	HCl, ароматические углеводороды	HCl, CO, CO_2	454	47,0	Самозатухающий
Ацетат целлюлозы	CO, CO_2, уксусная кислота	CO, CO_2, уксусная кислота	327	25,0	1,2—5,0
Поликарбонаты	CO_2, фенол	CO, CO_2	482		
Найлон 6,6	Амины, CO, CO_2	CO, CO_2, NH_3, амины	424	28,7	Самозатухающий
Фенопласты	Фенол, формальдегид	CO, CO_2, HCOOH	482	—	»
Меламиноформальдегидные полимеры	NH_3, амины		602	—	»
Полиэфиры	Стирол, бензойная кислота и др.	CO, CO_2	485	—	≈3,7

* Метод ASTMD 1929—68.
** Метод ASTMD 2863—76.
*** Метод ASTMD 635—74.

Итак, горение пластмасс определяется их химической структурой, способностью к воспламенению летучих и содержанием в газовой фазе горючего вещества.

В табл. 7.3 приведены данные о продуктах пиролиза, продуктах горения, способности к загоранию от постороннего источника огня и скорости горения для наиболее распространенных пластмасс. Негорючие продукты пиролиза — галогены, амины, двуокись углерода, фторуглероды и другие повыщают температуру загорания, увеличивают количество кислорода, требуемого для поддержания горения, и могут быть причиной самозатухания горящего материала.

7.2.3. Защита пластмасс от действия огня

Природа полимерных материалов такова, что их невозможно сделать полностью безопасными в отношении действия огня. Единственное, что можно — это снизить их способность к загоранию и поддержанию горения. Для этой цели применяют добавки, затрудняющие воспламенение и снижающие скорость распространения пламени («антипирены»). Степень снижения горючести определяют соответствующими стандартными методами.

Для защиты пластмасс от действия огня существует четыре метода.

1. Огнезащитное покрытие наружной поверхности. Это уменьшает проникновение кислорода и скорость реакций окисления. Если защитное покрытие способно разбухать (вспениваться), то оно служит хорошим теплоизоляционным слоем и снижает скорость образования летучих при пиролизе субстрата.

2. Образование больших количеств негорючих газов. Разбавление ими кислорода ослабляет его действие и уменьшает скорость горения. Соответственно снижается температура материала. Когда она достигает точки ниже температуры воспламенения, начинается самозатухание. Такими негорючими газами могут служить аммиак, азот, двуокись серы и галогенводороды.

3. Инициирование эндотермических реакций в наружных слоях. В результате таких реакций температура опускается ниже уровня загорания. Для этой цели можно использовать вещества, которые в температурной об-

ласти возможного загорания материала подвергаются сублимации.

4. Ингибирование свободнорадикальных окислительных процессов. При этом уменьшается скорость образования очень активных радикалов HO*. Такого результата можно достигнуть путем улавливания радикалов, их дезактивации посредством химических реакций или эффекта стенки.

Эффективность антипиренов не зависит от степени их диспергирования или растворимости в пластмассовой матрице. Большинство реакций, предназначенных для торможения горения, протекает в газовой фазе. Эффективность добавок поэтому чаще всего определяется скоростью диффузии частиц добавки и скоростью их взаимодействия со свободными радикалами.

Огнезащитные, вспенивающиеся покрытия. Покрытие наносят на наружную поверхность пластмассовых изделий наподобие краски.

Такого рода добавки должны быстро образовывать негорючие газы, вспенивающие наружную поверхность и препятствующие поступлению кислорода. Одновременно вспененный материал служит субстрату в качестве теплоизоляционного барьера. Для покрытий обычно используют [7] многоатомные спирты (сахара, крахмал, сорбит, пентаэритрит), смешиваемые с агентами вспенивания и обезвоживания. В качестве вспенивателей применяют меламины, уретаны, гуанидины и т. п., при разложении которых образуются негорючие летучие.

Агентом обезвоживания служит кислота Льюиса, способствующая обуглероживанию многоатомных спиртов по механизму:

$$R(OH)_2 + \text{Кислота} \longrightarrow RO + \text{Кислота} \cdot H_2O$$

или

$$R(OH)_2 + \text{Кислота} \longrightarrow [R(OH)_2 \cdot \text{Кислота}] \longrightarrow RO + \text{Кислота} + H_2O$$

Наиболее широко применяют фосфорную кислоту, которая образуется из слабо растворимого в воде фосфата (например, сложные эфиры и аммоний- или ами-

нофосфаты). Фосфорная кислота образуется при разложении фосфата, когда покрытие подвергается действию высоких температур. Покрытие для пластмассы можно, кроме того, получить при плавлении и растекании негорючих добавок, например боратов, затрудняющих проникновение кислорода.

Антипирены, способствующие образованию негорючих продуктов. Известно всего несколько добавок, выполняющих эту функцию. К ним относятся сульфат и сульфамат аммония, разлагающиеся при нагреве на аммиак, воду, SO_3 и SO_2. Эти соединения часто используются в производстве бумаги и других целлюлозных продуктов и редко—пластмасс, что объясняется их недостаточной стабильностью при температурах переработки и способностью выщелачиваться в условиях эксплуатации.

Антипирены, действующие как улавливатели свободных радикалов. Существует два класса таких добавок, функционирующих по механизму улавливания свободных радикалов — органические бромиды и хлориды.

При высоких температурах эти соединения разлагаются с образованием галогенрадикалов, реагирующих преимущественно с очень активными радикалами HO* [5]:

$$R{-}X \xrightarrow{\text{тепло}} R^{*} + X^{*}$$

$$X^{*} + R'H \longrightarrow HX + R'^{*}$$

$$R'^{*} + OH \longrightarrow H_2O + X^{*}$$

Эффективность этих соединений определяется тем, насколько легко могут диссоциировать связи С—Х. Скорость образования галогенрадикалов должна быть такой, чтобы улавливание активных радикалов могло происходить в течение всего времени, пока температура на поверхности остается выше температуры загорания летучих.

Поэтому, хотя соединения брома обладают более низкой энергией диссоциации связей, чем соединения хлора (табл. 7.4), они необязательно являются более

активными антипиренами. Ниже приведены типичные галогенсодержащие органические соединения, применяемые в качестве антипиренов:

Соединение	Применение
Хлорированные парафины (C_{10}—C_{30})	Общего назначения
Производные гексахлорциклопентадиена	»
Хлорированные арилдиамины	Эпоксидные смолы
Хлорированные алкилариловые простые эфиры	Полиэфиры
Тетрабромдодецен	»
Гексабромциклопентадиен	»
Пентабромтолуол	Полиуретаны
Бромфталамид	Полиамиды

Таблица 7.4. **Энергии диссоциации связей (кДж/моль) органических галогенсодержащих соединений** [8]

R	—Cl	—Br
H—	420	370
CH_3—	340	285
$(CH_3)_2CH$—	340	280
$(CH_3)_3C$—	320	275
C_6H_5—	360	298
C_6H_5CO—	310	240

7.2.4. Синергические смеси

Действие большинства добавок, повышающих огнестойкость, протекает одновременно по нескольким механизмам. Часто применяют смеси таких добавок с целью получения синергического эффекта.

В промышленности наиболее широко используют соединения, содержащие галоген и фосфор, смеси галогенсодержащих соединений и оксидов сурьмы, соединения бора и их смеси.

Соединения, содержащие галоген и фосфор. Достоинство этих соединений заключается в том, что они, во-первых, отщепляя при разложении галогенрадикалы,

дезактивируют активные радикалы и, во-вторых, получающиеся остатки фосфорной кислоты, отнимая воду от спиртов, образуют обуглероженные структуры. При этом может также образовываться аэрозоль, также способствующий дезактивации радикалов за счет эффекта стенки. Наконец, возможно образование пятиокиси фосфора, разбавляющей горючие летучие и вытесняющей кислород с поверхности материала.

Смеси галогенсодержащих соединений и оксидов сурьмы. Оксид сурьмы сам по себе не задерживает горения, так как плавится при температурах выше температур воспламенения большинства пластмасс. Поэтому он

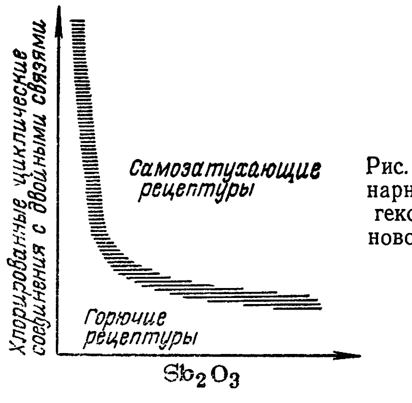


Рис. 7.4. Синергизм бинарных смесей Sb_2O_3 — гексахлорциклопентадиеновое соединение.

не может служить защитой от огня даже в виде покрытия. Однако в смеси с галогенсодержащими соединениями оксид сурьмы образует, например хлориды и оксихлориды сурьмы, которые при температуре воспламенения находятся в газообразном состоянии и разбавляют горючие газы.

Кроме того, реакции в твердой фазе могут способствовать образованию обуглероженных структур так же, как в случае фосфорной кислоты (рис. 7.4 и 7.5).

Соединения бора и их смеси. Борная кислота и ее производные способны растекаться при плавлении, образуя защитную пленку. Борная и метаборная кислоты плавятся и растекаются в интервале температур от 170

до 250 °С. Поскольку этот интервал ниже температур воспламенения большинства пластмасс, то указанные соединения можно успешно использовать в качестве антипиренов. В красках применяют цинк и борат кальция, но детальный механизм их действия не выяснен. Большой недостаток этих соединений — высокая гигроскопичность.

В последнее время начали применять высокомолекулярные борорганические соединения. По сравнению с неорганическими — их преимущество в бо́льшей совместимости с полимерными системами и меньшей степени экстрагируемости.

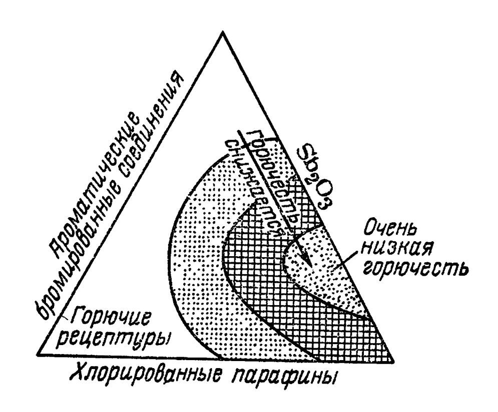


Рис. 7.5. Синергизм тройных смесей Sb_2O_3 — хлорированный парафин — бромированное соединение [10].

Оценка огнестойкости пластмасс. Химические методы изучения механизма торможения горения давно разработаны и обоснованы. К сожалению, этого нельзя сказать о методах оценки огнестойкости материалов. Возможность применения этих методов для предсказания поведения материала в условиях эксплуатации все еще обсуждается.

В основном такие методы предназначены для получения информации об условиях, при которых материал будет загораться, и о скорости распространения пламени.

При выборе добавок для повышения огнестойкости и при определении их концентрации рекомендуется использовать следующие методы испытаний:

1) определение кислородного индекса и температуры воспламенения, характеризующих способность материала загораться;

2) определение стойкости материала к распространению пламени по поверхности, т. е. идентификация материала либо как «горючего», либо как «самозатухающего».

Кислородный индекс *(n)* определяется минимальной концентрацией кислорода в смеси с азотом, поддерживающего горение свечеподобного образца. Чем выше значение *n*, тем лучше материал сопротивляется возгоранию.

Температура воспламенения определяется как температура, при которой материал воспламеняется самопроизвольно (температура самовоспламенения) или же под действием внешнего источника огня (температура зажигания). При испытании образец подвергается нагреванию с постоянной скоростью при стандартных условиях подачи воздуха.

Материал считается самозатухающим, если полоска этого материала, расположенная определенным образом в пространстве, после ее зажигания с одного конца в течение 30 с пламенем длиной 2,5 см перестает гореть на расстоянии до 1 см от зажженного конца. Скорость распространения пламени определяют при зажигании образца в виде пластинки, расположенной относительно источника тепловых лучей так, чтобы градиент температур вдоль образца составлял приблизительно 10 °C/см.

Рассмотренные методы испытаний оформлены в виде стандартов, и в них читатель сможет найти интересующие его детали.

Необходимо подчеркнуть, что тот или иной антипирен может быть окончательно принят к применению для определенной пластмассы лишь после того, как материал с введенным антипиреном пройдет не только рассмотренные общие, но и специальные испытания, учитывающие условия работы материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Freeman W. R.* "Electrical Manufacture", August, 1962.
2. *Ferrigno T. H.* Rigid Plastics Foams. 2nd Edition. Reinhold, 1967, p. 257.

3. Modern Plastics Encyclopaedia. McGraw—Hill, 1968, p. 369.
4. Modern Plastics Encyclopaedia. McGraw—Hill, 1968, p. 370.
5. *Collington K. T.* "Plastics and Polymers", February, 1973, v. 41, p. 24.
6. *Schmidt W. G.* Trans. Plast. Inst., 1965, v. 33, p. 248.
7. *Bell K. M.* The Plastics Institute Conference on Flame Resistance with Polymers, London, 1966.
8. *Lyons J. W.* The Chemistry and Uses of Fire Retardants. Interscience, 1971.
9. *Jolles Z. E.* The Plastics Institute Conference on Flame Resistance with Polymers, London, 1966.
10. Berk Ltd., Flammex 5BT, Publication P701/2.
11. Cellular Plastics, Insulation Products, British Plastics Federation.

Л. Маския

ДОБАВКИ ДЛЯ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС

Редактор *Рогайлина А. А.*
Технические редакторы *Кочетова А. С.* и *Косачева Г. И.*
Художественный редактор *Малкин А. К.*
Художник *Акимов А. А.*
Корректоры *Васина Т. С., Новичкова М. М.*

ИБ № 473

Сдано в наб. 29.05.78. Подп. в печ. 23.11.78. Формат бумаги 84×108¹/₃₂. Бумага тип № 2. Гарн. литературн. Печать высокая. Усл. печ. л. 9,66. Уч.-изд. л. 8,74. Тираж 6100 экз. Заказ № 1083. Цена 60 к. Изд. № 1667.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия». 107076. Москва, Стромынка, 13.

Московская типография № 32 Союзполиграфпрома Государственного комитета СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва, К-51, Цветной бульвар, д. 26.

Л. Маския

М 31 Добавки для пластических масс: Пер. с англ. — М.: Химия, 1978, 184 с., ил. — Лондон: Э. Арнольдь, 1974.

В книге приведены сведения о важнейших добавках для пластических масс — пластификаторах, наполнителях, стабилизаторах, антиоксидантах, красителях, смазках, антистатиках, вспенивающих агентах.

М $\frac{31410\text{-}168}{050(01)\text{-}78}$ 73-79 6П 7.55